الكيماويات المصنعة في حياتنا اليومية

الفوائد – التركيب – المضار المحتملة – الأثر البيئ

أ.د. محمد حلمى على النجدى

أستاذ الكيمياء العضوية-كلية العلوم- جامعة القاهرة

دكتوراه العلوم – دكتوراه فلسفة العلوم

ماجستير كيمياء - بكالوريوس كيمياء - جامعة القاهرة

دبلوم الكيمياء التطبيقية من معهد طوكيو للتكنولوجيا (اليابان)

أ.د. ماهر ذكى السبع
أستاذ البوليمرات
كلية العلوم- جامعة القاهرة

أ.د. محمد محمد شكرى
أستاذ الكيمياء غير العضوية
كلية العلوم- جامعة القاهرة

القاهرة مارس ٢٠٠٦



مقدمة

كثر الحديث عن الأثر السيئ للكيمياء في حياتنا اليومية حتى نادى البعض بالتخلي عن استخدام الكيماويات المصنعة والعودة إلى الطبيعة. و حيث أن ذلك يعنى التخلى عن شكل الحياة العادى و العودة إلى طريقة الحياة قبل ١٨٤٠ – بداية عصر النهضة في علم الكيمياء العضوية فأننا هنا نحاول أن نلقي الضوء على الكيماويات المصنعة التى نستخدمها يوميا مُبينين تركيباتها الكيميائية واستخداماتها الشائعة ثم نعلق على الآثار الجانبية للاستخدام خاصة التأثيرات الصحية والبيئة وربما يصل القارئ بعد هذا العرض إلى قناعته الخاصة بشأن إستخدام الكيماويات المصنعة أو المستخلصة من مصادر طبيعية في مجال حياته مثل المبيدات الحشرية – الأصباغ والبويات- الراتنجات – الأدوية – العطور و الأصباغ ونعتقد أن الموازنة بين الفائدة والضرر هو قرار شخصى يختلف من فرد لأخر حسب الظروف البيئية و المناخية والاقتصادية.

وسوف نتناول أخيرا الأثر البيئى للصناعات الكيمائية وجهود علماء الكيمياء والكيمياء الصناعية لجعل هذه الصناعات صديقة للبيئة وهو ما يعرف إجمالا بعلم الكيمياء الخضراء.

و قد أشرنا فى هذا الكتاب إلى مراجع لمزيد من الإطلاع للمتخصصين.

و نأمل أن يُساهم هذا العمل المتواضع فى نشر الثقافة العلمية و أن يصبح مرشدا سهلا لمن يتناول إعلاميا الثقافة الخاصة باستخدام الكيماويات.

و الله و لى التوفيق

ا.د. محمد حلمى النجدى　　ا.د. ماهر السبع　　ا.د. محمد شكرى

الفصل الأول

العطور

كما أشرت في المقدمة فإن الإنسان العاصر أصبح لديه انطباع سيئ عن الكيماويات المصنعة ورغم أننا سوف نبين عدم صدق هذا الانطباع في أغلب الأحوال وأن الإعلام غير العلمي مسئول عن هذا الوضع إلا أنني قد قررت أن أبدأ بمجموعة من الكيماويات المصنعة لدى غالبية البشر انطباع جيد عنها ألا وهى العطور.

وزجاجة العطر ما هى إلا محلول لمادة كيميائية ذات رائحة جذابة. وبعض العطور استخلص من نباتات استوائية والأخر من مصادر حيوانية إلا أن معظم العطور الشائع استخدامها الآن هي كيماويات مصنعة.

وقد استخدمت العطور منذ الأزل حيث نري ذلك محفور على جدران معابد المصريين القدماء منذ آلاف السنين ذلك أن رغبة اجتذاب الآخرين هي رغبة بشرية قديمة مثلها مثل الرغبة في محادثتهم وملامستهم خاصة باختلاف الجنس .

وكلمة عطور بالإنجليزية(Perfume) تأتى من الكلمة اللاتينية (perfumnum) أي من خلال الدخان ذلك أنه كان تقليدا قديما أن يحرق البخور عطري الرائحة في المعابد ومنذ سقوط الإمبراطورية الرومانية عام ٤١٠ بعد الميلاد فإن فن الكيمياء كان فناً عربيا فارسياً وكذلك كان علم العطور وقد قال الرسول عليه الصلاة و السلام (حُبب لي في دنياكم ثلاث : الطيب والنساء وجعلت قرة عينى الصلاة) كما أشار أن العطور تحرك مشاعره وهو ما بدأنا نفهمة الآن.

وقد بدأت صناعة العطور في العصور الوسطي في فرنسا وكانت عادة ما تحضر باستخلاص المادة ذات الرائحة الجذابة من النباتات العطرية و عادة ما كان يتم الاستخلاص بوضع النباتات في طبقه من الدهن الحيواني في عملية تعرف بـ (enflburage) وكان هذا العطر يعرف بـ (concrete) وإستخدم في بعض الأحيان كدهان للشعر.

ولنشرح أولا كيمياء حاسة الشم قبل أن نصف كيمياء العطور.

ربما كان فهمنا لكيمياء الشم مازال قاصرا ولكن يوجد فى الجزء العلوي من الأنف شعيرات دقيقة لا ترى بالعين المجردة وهى تحتوى على أكثر من خمسة ملايين مستقبل وهي مركبات تميز المركبات الداخلية مع الهواء من خلال الكيمياء خارج الجزيئية (Supramolecular chemistry) وهذه الشعيرات هي نهايات أعصاب ولذا تحمل الرسائل للمخ مباشرة حيث يتعامل الجزء من المخ المختص بحاسة الشم على الرسالة (olfactory)

ولا يميز الإنسان جميع المواد المُتطايرة التي تصل إلى شعيرات الشم فقد تعلم الإنسان أن لا يُميز أو بمعنى أخر يُهمل رائحة الماء و غازات الهواء و أكثر ما يميزة الإنسان هى الروائح الكريهة الناتجة عن فساد الطعام فعندما يفسد الأخير ينبعث منة ثنائي ميثايل سلفيد (Me-S-Me) - الميثايل مركابتان (MeSH) وكذلك الأمونيا و عادة مالا نشمها من الغذاء غير أنها مسئولة عن رائحة الفم الكريهة والناتج عن تحلل الطعام البكتيري في الفم.

و يحرص صناع الطعام على إضافة بعض الروائح الجيدة للأطعمة وذلك كي يجذب إليها المستهلكون وكذلك فإن أجهزة التكييف الحديثة تطلق أيضا روائح عطرية وإطلاق الروائح العطرية في المحلات العامة يزيد من تقبل المستهلك للبضائع وقد أجريت بحوث عن تقبل المستهلكين لشراء الأحذية في حالتين أحدها معطرة و الأخرى غير معطرة ووجد أن المستهلكون يقبلون على الأحذية في الناحية المعطرة بصورة أكبر.

الآن ما هي العطور :

عامة العطور تتكون من خليط من ثلاث أنواع من المواد المتطايرة و هى مرتبه حسب درجة تطاير ها كما يلي

١ـ العطر العلوي: هو أكثر مكونات العطر تطايرا ولذا يشم المستهلك مباشرة الرائحة فور استخدام العطر. وهذه العطور شديدة التطاير هي عادة ألدهيدات (RCHO) وتخلط هذه برائحة الليمون أو قشر البرتقال الشمال أفريقي ولها رائحه عطرة هي خليط من المر والحلو.

٢ـ العطر الأوسط: هي مادة أقل تطايرا من العطر العلوي وهي عادة مستخلص أوراق (ylang-ylang) مع عطر الياسمين - الورد وزيت الأربيس (orris oil) وهو يُستخلص من جذور نبات (iris pallida) وهي نباتات تنمو في فلورنس بإيطاليا ولها رائحة بنفسجية. (violet-like smell)

٣ـ العطر الأساسي : مكونة الأساسي (vetiver) مع عطر خشب الصندل وكذلك المسك وزيت (vetiver) يُستخلص من الحشائش الإستوائية وله ذات الرائحة.

وكما تتكون جميع الألوان من خليط من الأزرق والأحمر والأخضر فإن جميع العطور تُستمد من أربعة مجموعات من الروائح الأساسية وكل مجموعة تتشابه فى الرائحة مع غير ها .

١ـ المجموعة الوردية (Floral)

و هي تتكون من زيون الأزهار مثل الورد- الياسمين الـ (Tuberose, Lilac)

٢ـ الأخضر (الحشائش): مثل الليمون - اللافاندر - الروزماري - الكافور - والبازيل .

٣ـ العطور الحيوانية : مثل المسك -(Catoreum, ambergris, civet)

٤- رائحة الأخشاب العطرية : مستخلصات خشب الصندل – القرفة – السيدر (clove- oak- moss- myrh)

والشكل التالى يبين رائحة العطر مع مدة الاستخدام

العطر العلوى الخمسة عشرة دقيقة الأولي للتبخير	السنات	لافندر	عنبر										
العطر الأوسط ٣ – ٤ ساعات للتبخير				الدهيدات	خضروات		الفاكهة	الأزهار	الأخشاب	الجلد	حيواني	المسك	
عطر الأساسي ٤ – ٥ ساعات للتبخير													العنبر

سوف نذكرها هنا التركيب الكيمياني لأهم مكونات العطور قبل أن نناقش كيف يُكون العطر ولماذا تتراوح الأسعار بين بضع عشرات من الدولارات وبضعه ألاف.

مجموعة التربينات من الأصل النباتي

١- الكامفور : ($C_{10}H_{16}O$) مادة صلبة لها رائحة دوائية مميزة ويوجد في الطبيعة في جذور نبات الكامفور الذي ينمو في الصين واليابان ينصهر عند درجة ١٧٩°م وقد استخدم أولا كدواء وكبلاستسيزر (plasticiser) لنترات السليولوز وكذلك في صناعة الخمور .

٢- سيس – ٣ – هكسانول : ($C_6H_{12}O$)

سائل عديم اللون وله في حالته النقية رائحة قوية لأوراق الشجر الخضراء أو الحشائش المقطوعة حديثا ويوجد في الطبيعة فى أوراق الشاى والبنفسج (geranium, thyme , mulberry) وقد استخدم هذا الكحول ومشتقاته في صناعة عطر لكارفن (Magriffe) وميس ديور لكريستيان ديور ثم استخدام لاحقا عام ١٩٤٧ بواسطة نينا ريش .

٣ – اينون خليط من صورتين α,β

وكلاهما يمكن تحضير هما من تكثيف الستر ال مع الأسيتون .

والتي تنمو في استراليا كما يوجد في زيت البنفسج والكيتون المحضر هو سائل أصفر فاتح صنع أول ما صنع عام ١٨٩٣ واستخدم منذ ذلك الحين فى العطور حتى الآن و له رائحة البنفسج أو رائحة الفواكه ويمكن كما أيضا تحضيره من زيت الليمون

٤ – إيجونول (eugenol):

وهو سائل أصفر فاتح يغلى عند ٢٥٥ °م ويفصل حاليا بتقطير أوراق نبات الكمون أو جذورة التى تحتوى على ٨٠ % من ذلك التربين. وهو موجود أيضا في القرفة وله رائحة البهارات الطبية ويمكن تحويله إلى الفانليا. و التى يحصل عليها أيضا من الـ(lignin) ويُستخدم في العطور وأيضا لإعطاء بعض الأطعمة رائحتها وطعمها المميز كما يُستخدم في تحضير (L-dihydroxyphenylalanine -L, dopa) المستخدم في علاج مرض باركنسون (Parkinson).

OH, OMe, CHO → OH, OH, H_3C, NH_2

٥ – <u>الليمونين</u> : ($Limonene, C_{10}H_{16}$) من زيت البرتقال

ويمكن استخلاصة بالتقطير وهو سائل عديم اللون له رائحة البرتقال وله صيغتين (L & D) ويتكون المركب الطبيعي بنسبة أكبر من (D)

٦ – <u>الكارفون :</u>

موجود في الكراوية بصورة (D) بينما الموجود في النعناع (Spearmint) يكون على الصورة (L)

٧ – <u>الياسمين</u> : (Jasmone)

للياسمين صورتين ألسيس والترانس وفي الطبيعة توجد فقط الصورة الأولى ولذا إن وجد أثار من الصورة الأخرى فإن خلاصة الياسمين هذه تكون مصنعة و الياسمين سائل أصفر باهت له رائحة الفواكه.

وهناك عدة أيزومرات مختلفة للميثايل سيس ياسمين حيث يمكن وضع مجموعة الأستر فى أوضاع أخري في الجزئ.

مجموعة العطور المصنعة

١- سينام ألدهيد : (PhCH=CHCHO) هذا هو أول عطر طبيعي يصنع في المعمل وكان ذلك عام ١٩٨٢ بواسطة باول باركويت وقد خلط هذا الألدهيد مع الكيوماري ن والذي صنع أول ما صنع في المعمل في عام ١٨٦٨ وله رائحة الحشيش المقطوع حديثا .

٢- ألفا أميل سينام ألدهيد : هو عطر مصنع بالكامل ولا يوجد في الطبيعة.

٣- مشتقات الكينولين :

لها رائحة الجلد الحيواني وقد استخدمت في العديد من العطور الخاصة بالرجال والنساء مثل (chypres , macassar aramis) للرجال وهناك بعض العطريات الوسطى التي اشتقت أولا من مصادر طبيعية غير أنها الآن تحضر مثل

ا- الجيرانيول (Geraniol, $C_{10}H_{18}O$) : و هو سائل عديو اللون
ويُحضر في المعمل من (pinen) أو يستخلص من زيت (Javenese citronella grass)
وله رائحة (Floral-rose)
سيترونيلول (citronellol, $C_{10}H_{20}O$)
و يستخلص بتقطير زيت السيترونيلا

٢- فنيل أيثانول ($C_8H_{10}O$):
سائل عديم اللون يحضر من البنزين والإيثلين أكسيد ويوجد في الطبيعة في زيت (geranium, neroli)

روائح من أصول حيوانية

المسك (Musk):

يستخلص أساسا من غدة في مؤخرة غزال (Moschus moschiferus)
والذي يعيش في جبال الهيمالايا على ارتفاع ١٥٠٠ متر في كل من الصين ومنغوليا ، ارتفاعه حوالى ٥٠ سم وقد تم قتله بالآلاف للحصول على العطر وحيث أن الغدة صغيرة فإن سعر الجرام حوالى ٢٤ دولار كما يجعل سعر الحيوان الواحد حوالى ٧٠٠ دولار وقد اكتشف باور (Baur) أن (tertiary butyl derivative of TNT) له رائحة المسك مميزة غير أن هذه المادة مفرقعة أيضا. وقد تم في عام ١٩٠٦ استخلاص المادة المسئولة عن الرائحة والتي تعرف بالموسكون (Muscone) وتم تحضيرة في عام ١٩٢٦

يوجد عطرين من مصدر حيواني Civetone من قطط civet وهي قطة أفريقية تنتج سائل أبيض من مؤخرتها يحتوى على Civetone .

أما castorean فهو مادة تنتجها غدة في مؤخرة السمور beaver (حيوان قارض ذو فرو ثمين) وهو يعيش في كندا .

وعلى الرغم من نجاح الكيميائيين في تحضير معظم المواد ذات الرائحة المستخلصة من بعض المنتجات الطبيعية إلا أن هناك العديد منها مازال الحصول عليه من الطبيعة أقل تكلفة من إنتاجه في المعمل وهناك أيضا مشكلة أخري وهي أن العطر الطبيعي عادة ما يحتوى على أثار من مادة أخري مما قد يجعل رائحته مختلفة قليلا من العطر المصنع إلا أن هذه المشكلة تحديدا تم حلها حديثا من خلال الأجهزة الجديدة. و يمكن الآن تمييز المواد الأخرى من العطر الطبيعي وحتى وإن كان الموجود منها ١ / ١٠٠ من المليون جرام (ميكرو جرام).

كيف تركب زجاجات العطر

لا تحتوى زجاجة العطر فقط على المادة العطرية أو مخاليط منها فقط ، فهي تحتوى عادة على كحول وإن كان قد تم استبدال الأخير في بعض الأنواع بمواد أخري وذلك مراعاة لأن المسلمين وهم يمثلون نسبة لا بأس بها من مستهلكي العطور محرم عليهم استخدام الكحول.
وحسب الاستخدام يكون تركيز المادة العطرية (الأسانس) في زجاجة العطر وذلك وفقا لما يلي:

الاستخدام	تركيز الأسانس	تركيز الكحول (كحول – ماء)
١- عطر (Perfume)	١٥ %	٩٥ % - ٥ %
٢- عطر للتواليت (Perfume de toilet)	٨ %	٩٠ % - ١٠ %
٣- ماء للتواليت (Eau de toilet)	٤ %	٨٠ % - ٢٠ %
٤- ماء كولونيا (Eau de cologne)	٣ %	٧٠ % - ٣٠ %
٥- Splash cologne	١ %	٧٠ % - ٣٠ %

ولذا نجد ترتيب سعر العطور كذلك نلاحظ كلمة ماء كولونيا لا تعني أن العطر مذاب في الماء وإن أحتوى المحلول على نسبة عالية منه.

الرائحة الآدمية

إن أجسامنا جميعا تنتج كيماويات تجعل لكل شخص رائحة مميزة ويعتقد أن رائحة أجساد البشر تلعب دورا في انجذابهم الجنسي إلى بعضهم البعض ، وكثيراً ما أرسل نابليون للسيدة جوزفين من المعارك رسائل تقول أنا عائد قريبا لا تستحمي ؟

ويعتقد بعض علماء البيولوجي أن هناك علاقة بين الرائحة والغدد التي تنظم الرغبة الجنسية ومن المؤكد الحيوانات تنجذب جنسيا لروائح بعض الهرمونات مثل Cyproteron & androstenone ويُنتج الرجال والنساء هذا الهرمون أساسا في غدد تحت الإبط وينتج الرجال منه كميات أكثر من النساء وهناك بعض الإشارات أن هذا الهرمون و إن كانت رائحته ضعيفة ولا يمكن للبعض تميزها إلا أنه جاذب جنسي للنساء.

وفي المملكة الحشرية نعلم جميعا دور الهرمونات كجاذبات جنسية مما جعل البعض يستعملها كمصائد للحشرات غير المرغوبة على نطاق واسع في المكافحة الحشرية. و أكثر الروائح المحسوسة التي ينتجها البشر هو حامض ٣ ميثايل -٢- هكسينويك

$$CH_3CH_2CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CHCO_2H$$

والغدد المفرزة لهذه المادة توجد تحت الإبط وكذلك حول المواضع الجنسية والمؤخرة. وقد تمكن George Preti في شركة Monelle Chemical Science center في الولايات المتحدة من فصل هذه المادة من عرق بعض الرجال المتطوعين بوضع ماصة تحت ابطهم لمدة ٢٤ ساعة. وهذه المادة تسببها البكتريا التي تهاجم بروتين من porcine gland والذى يوجد بأجسام الرجال عدد من أكبر مما هو موجود في أجسام النساء. وحاليا فإن معظم مزيلات العرق تعمل على منع إفراز هذه الغدد مما قد يكون ضارا لنا فإن هناك أنواع جديدة تعمل على مهاجمة البكتريا التي تحلل الهرمون لتنتج المادة المسببة للرائحة التي يراها البعض كريهة.

Aphrodisiacs:

هل بعض العطور من الممكن أن تكون مقويات جنسية؟

تاريخياً فإن السيدات عادة ما يعطرن أنفسهن ومن الممكن أن تجعل العطور البشر أكثر جاذبية للجنس الأخر غير أنه من المشكوك فيه أن يتحسن الأداء وحتى المواد التي يتم تعاطيها وليس شربها لا تؤثر على الأداء رغم أن المعتقدات الشائعة قد تؤدي قبل أن يتبين الجميع من ذلك لانقراض أنواع هي الحيوانات .

فقد لوحظ أن الخرتيت يستمر جماعة مع خليلته لحوالي الساعة مما أوحى للبعض أن مستخلص قرونه هو سر قوته الجنسية ورغم أن هذا القرن مكون أساساً من الكرياتين أي نفس المادة

المكونة منها الأظافر وقد أدي صيد الخرتيت إلى أن أصبح هذا الحيوان مهدداً بالانقراض و يوجد منه في أفريقيا أقل من ٥٠٠٠ حيوان وفي الهند حوالي ٢٠٠٠ حيوان .

ويعتقد البعض أن الحشيش والكحول يحسنان الأداء الجنسي وإن كان التأثير فقط هو تأثير كلاهما على الجهاز العصبي المركزي الذي يجعل الإنسان أقل تنبها.

وبعض الأطعمة لها هذه السمعة مثل الموز والهليون asparagus (نبات من الزنبقيات) و Stinkhorn Mushroom وقد ظن راسبوتين أن الطعام مقوى جنسي فكان يتعاطى ٥٠ محارة (oyster) في اليوم وربما كان لذلك بعض الفاعلية لاحتوائها على الزنك وهو عنصر هام لتنشيط الغدد الجنسية.

وهناك كثير من الأطعمة يُعتقد أنها مقوية جنسياً مثل الأسماك - المانجو و الشيكولاتة وحقيقة يحتوى البعض على فينيل إيثايل أمين (Phenylethylamine) وهو يُسبب الانتصاب للرجال وربما هذه الأطعمة غنية بفيتامين أ وهو يساعد على بناء الكوليستيرول وكذلك هرمونات الذكورة وإن كان فقط أمر غير وارد في غذاء إنسان القرن الحادي والعشرون. يأتي هنا Yohimbine $C_{21}H_{26}O_3N_2$ وهو يستخلص من جذور Corynanthe yohimbe التي تنمو في الكاميرون وهو يوسع الأوعية الدموية مما يجعل الانتصاب أسهل في الرجال وحساسية النساء الجنسية أكثر وحوالي ١٠ مليجرام من هذه المادة كافية لتحسين الأداء الجنسي.

أخيرا نشير إلى تأثير الزرنيخ والفلفل. الأول يُحسن من التمثيل الغذائي بكميات قليلة مما يجعل الإنسان أكثر نشاط وبالتالي أفضل جنسيا. وقد لوحظ تأثير الزرنيخ عندما كان يستخدم لعلاج السل وحيث لاحظ Dr. Fowler انه في المراحل الأخيرة يصبح مرضى السل ربما نتيجة لتعاطى الزرنيخ فى fever care أكثر نشاطاً جنسياً. أما عن الفلفل فإن تأثيرة ناتج من (irritating effect) على الأعضاء التناسلية وذات الشيء ينطبق على مسحوق Spanish-fly وذلك لاحتوائه على contrarides

الفصل الثانى

مستحضرات التجميل

منتجات العناية بالشعر

١- الشامبو والبلسم

يتكون الشعر من سلاسل طويلة من البروتين وتنمو كل شعرة من جذرها المدفون في فروه الرأس (أنظر شكل ١) والجذر حى غير أن الشعر مادة غير حية ويتم تزيت الشعر بـ seblem وهي مادة زيتية تنتجها غدة (sebaceous gland) والموجودة بجانب الجذر. وتغليف الشعر بهذا الزيت يمنع الشعر من الجفاف ويُعطيه لمعه غير أن الكثير من هذه المادة الزيتية يجعل الشعر يبدو زيتياً متسخاً وإذا كان هناك فقط كمية قليلة جدا من الزيت يُصبح الشعر جاف ويصعب التحكم فيه. وغسيل الشعر يزيل المادة الزيتية ورغم رغبتنا فى إزالة هذه المادة فإننا لا نرغب في استخدام منظف قوي يزيل هذه الطبقة الزيتية تماما ولذا فإن شامبو غسيل الشعر بمنظف قوى مثل الصابون يزيل هذه الطبقة الزيتية تماما ولذا فإن غسيل الشعر هو أساس الملح الصوديومى لسلفات الدوديسيل Sodium dodecyl (Lauryl) sulphate.

وهو من تركيبة منظف غير انه أقل قدرة من الصابون العادي كمنظف ولذا فإن استخدامه يُمكن فقط من إزالة جزئ من المادة الدهنية.

وشامبوهات الشعر الدهنى بها تركيز أعلى من المنظف من تلك المستخدمة للشعر العادي.

$$CH_3(CH_2)_2CH_2OSO_3\,Na$$

ويستخدم للأطفال شامبو لا يؤثر على العينين Tear free

وهو مكون من مادة أمفوتيرية (تشتمل على جزئ سالب وجزء موجب في ذات الجزئ ولهذا فهي متعادلة ولا يسبب دخولها العين أغشية العين مثل المادة الأتية).

$$CH_3(CH_2)_{10}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N^{\oplus}}}}}-CH_2CH_2O^{\ominus}$$

ويتكون الشعر أساسا من الكرياتين وهو يحتوي على مجموعات دالة حامضية وقاعدية وإن كان الشعر حامضى بعض الشيء ولذا فإن الشامبو إذا كان قاعديا قد يغير ويدمر تركيب الشعر. والرقم الهيدروجيني للشامبو في السوق يشير أيضا على قدرته على جعل الشعر يبدو لامعا ومعظم الشامبوهات في السوق ذات رقم هيدروجيني بين ٥ – ٨ . ولمعه الشعر يسببها طبقة تدعى cuticle وتحتوى على بلورات صغيرة متداخلة و غير ملونة تنتصب وتجعل الشعر

يعكس الضوء بصورة متداخلة بهذا يبدو باهت (dull) وعلى النقيض من ذلك إذا كان الشامبو حامضياً فان هذه الزوائد تلتصق بالشعرة وتجعلها تعكس الضوء بطريقة تجعلها تبدو لامعة.

ويحتوى الشامبو على العديد من المكونات غير المنظفة فهناك مادة لتثبيت الرقم الهيدروجيني pH وتدعي وكذلك EDTA وهي أيضا تجعل الماء العسر أكثر يسرا وذلك من خلال ارتباطها بلأيونات المسببة للعسر. تحتوى بعض أنواع الشامبوهات على بلسم مثل oleyl alcohol الذي يضاف كي يحل محل الزيت الذي تمت أزالته .

وقبل الحرب العالمية الثانية لم يكن الشامبو معروف ولذا فقد كان الشعر يغسل بالصابون العادى و عادة ما كان يؤدي ذلك لترك طبقة من الصابون على الشعر. مما يجعل مظهرة باهت ولذا فعادة كان يبلل بعصير الليمون أو الخل لجعله يبدو لا معا خبر أنه الآن يستخدم معظم البشر البلسم لهذا الغرض حيث تجتذب جزيئات البلسم جزيئات المنظف لتكون ملحا تستهل إزالته بالماء .

$$\sim\sim\sim O-\overset{O}{\underset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}-\overset{\ominus}{O} \quad \overset{\oplus}{N}H(\sim\sim\sim)_3$$

Lauryl sulphate — Tricelyl ammonium ion

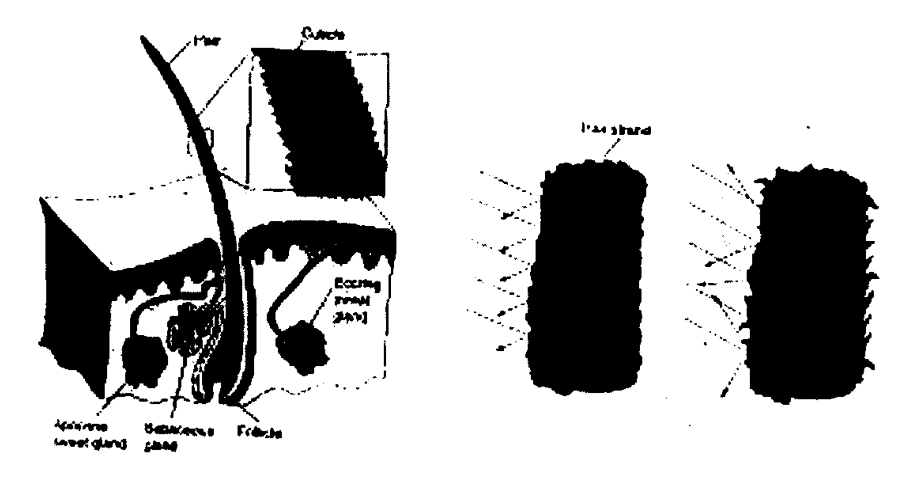
Anionic shampoo — Quaternary ammonium salt

فرد وتجعيد الشعر :

يتكون الشعر من سلاسل من البروتين متقاربة ومتصلة مع بعضها البعض بواسطة روابط كبريتية و أخري وان كانت أضعف هيدروجينية و يمكن تجعيد الشعر بتبليلة بالماء مما يكسر الروابط الهيدروجينية فيأخذ شكلا جديدا وتتكون روابط هيدروجينية جديدة ومن الممكن أيضا تجعد الشعر بالمكواة التي تكسر أيضا الروابط الهيدروجينية . ومن الممكن أيضا رش الشعر بمادة راتنجية (polymer) محتواه في مذيب وتشكيله ثم ترك المذيب يتبخر ولذا تطلى الشعرة بالمادة الراتنجية والمادة المستخدمة هي عادة (polyvinyl pyrrolidin PVP).

ويمكن عمل تموجات ثابتة من خلال كسر الرابطة الكبريتية ويتم ذلك باستخدام مادة مختزلة هي حمض ثيو جليكوليك $HSCH_2COOH$.

وهى تكسر هذه الروابط ثم يُشكل الشعر في وضعه الجديد يوكسد ببيروكسيد الهيدورجين H_2O_2 (انظر الأشكال) وفيها الموجات الجديدة حتي تطول الشعرة .



شكل ١

أما لفرد الشعر المجعد فإن ذات العملية يمكن استخدامها أما الشعر شديد التجعيد فيلزم إضافة إما هيدروكسيد صوديوم أو ليثيوم ليساعد على اختزال الروابط الكبريتية .

صبغات الشعر

يعتمد لون كل من الشعر الجلد على تركيب صبغتين طبيعيتين هما

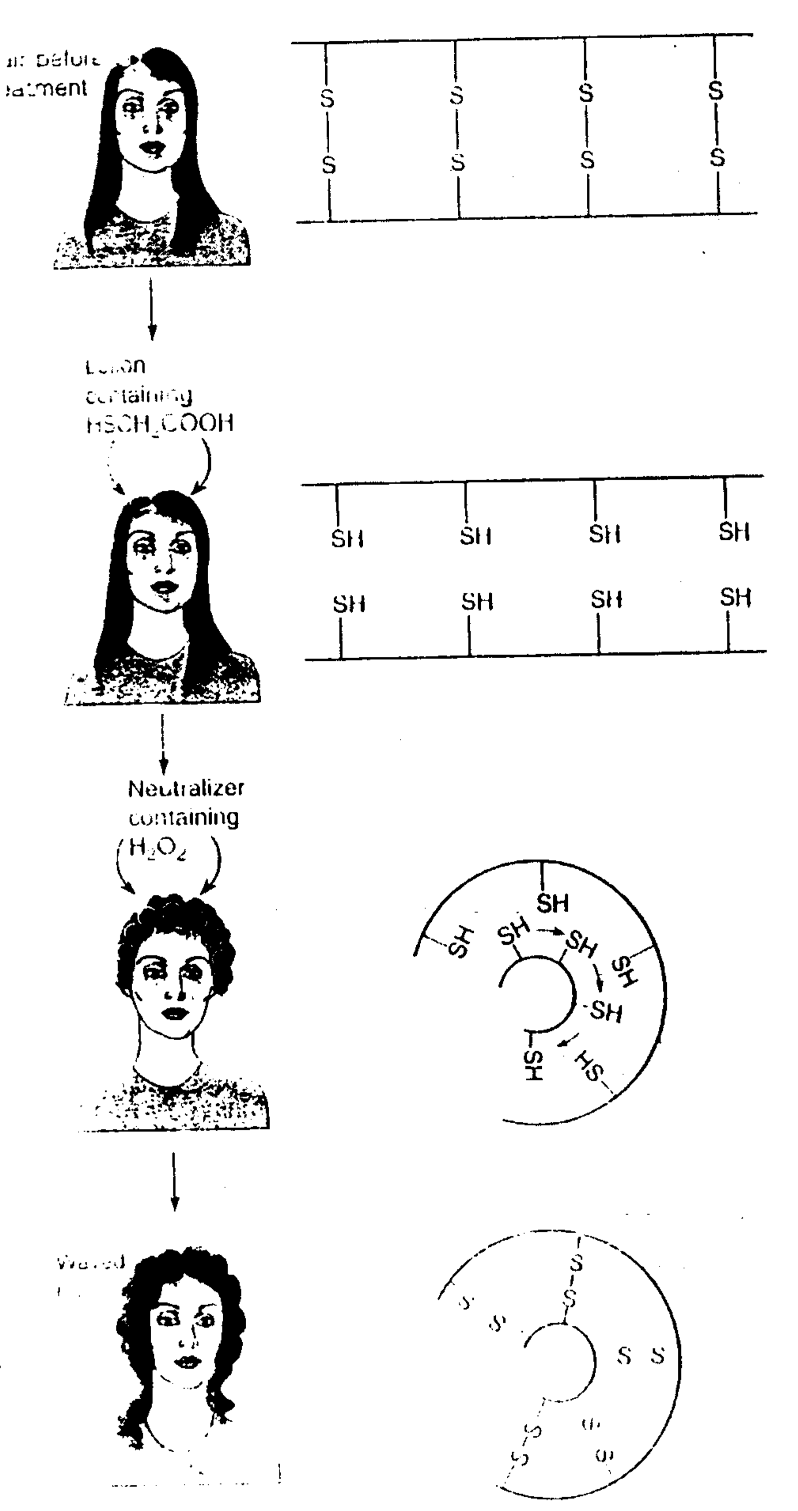
Melanine and phaeoomelanine

والأولي سوداء و الأخرى حمراء والبشر ذوي الشعر الأسود يزيد بشعورهم تركيز الصبغة الأولي أما ذوي الشعر البنى أو الأحمر فيزيد في شعورهم تركيز الصبغة الحمراء أما الشقر فتحتوى شعورهم على كميات قليلة من كلا الصبغتين .

ويمكن تحويل ذوي الشعر الداكن بسهولة إلى ذوي شعر أشقر بأكسدة الصبغات الطبيعية في الشعر بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 كذلك يمكن الأكسدة بواسطة H_2O_2 ثم صبغ الشعر بلون جديد .

ويمكن تلوين الشعر بصبغات إما مؤقتة أو دائمة والصبغات المؤقتة هي صبغات ذات جزيئات كبيرة ولذا لا يمكنها الدخول إلى الأنبوبة الشعرية داخل الشعرة Hair shaft.

أما الصبغات الثابتة فهي تتكون من مادتين كلاهما ذوي جزيئات صغيرة يمكنها الدخول إلى الأنبوبة الشعرية داخل الشعرة وعند دخولها إلى داخل الأنبوبة الشعرية يتم الأكسدة فيتحدان سويا مكونين مركبات كبيرة لا تنزع من الشعرة وتبقى بها ما بقيت الشعرة. والمواد المستخدمة كمواد أولية هي إما بارافنيلين ثنائي أمين أو باراهيدروكسي فينول أو بارا ميثوكسي – ميتا فنلين ثنائي أمين.



شكل ٢

ولدى حوالى ١٠ % من البشر حساسية من البارافيلين ثنائى أمين ولذا ينُصح بتجربة كمية صغيرة من هذه الصبغات أولا فإن لم تحدث حساسية تستكمل عملية الصباغة. وقد ثبت أن

المركب بارا امينو اوكسى ميتا فينيلين ثنائى أمين مسرطن فى الفئران غير أنه يلزم لإحداث ذلك الاستخدام لمدة توازي حوالى ٢٥ عاما من عمر الإنسان غير أن البعض يطالب بوضع تحذير على صبغات الشعر مماثل للتحذير الموضح فعلا على السجائر و قد يترك تحذير الخطورة لكل شخص فربما يفضل البعض عدم استخدام الصبغة بدلا من إمكانية حدوث سرطان و على كل فهناك العديد من براءات الاختراع الحديثة التى تحتوى تركيبات استخدام فيها ٤، ٥- ثنائى أمينو بيرازول كبديل للمركبات المستخدمة حالياً.

مستحضرات العناية بالجلد

الجلد هو أكبر عضو بالجسم وله دور هام للغاية فهو ينظم درجة حرارة الجسم ويحفظ داخله السوائل ويمنع العدوى. ومستحضرات التجميل للطبقة الخارجية من الجلد أو epidermis المتكونة عادة من خلايا جلد جافة وميته وتحتها مباشرة الخلايا الحية .

ويتكون الجلد من مادة بروتينية و غيره من الراتنجات الطبيعية وبه حوالى ١٠ % ماء. ومركبات العناية بالجلد أساسا تحاول إما زيادة الرطوبة أو زيادة ليونة هذه الطبقة وينفق البشر حوالى ٢٠ بليون دولار سنويا على العناية بالجلد. و أكثر ملينات الجلد شيوعا تعمل على طلاء الجلد بزيوت معدنية أو petroleum jelly و هى مادة هيدروكاربونية مشتقه من البترول و مكونة من جزيئات كل منها به أكثر من ٢٠ ذرة كربون.

وقد نشرت فى عدد مارس عام ١٩٩٢ في مجلة الأكاديمية الأمريكية للجلد مقال يوضح أن هذا الجيلى يساعد على علاج الجلد المدمر واسم هذا الجيلى الشائع هو فازلين و يباع منه سنويا بما قيمتة حوالى ٣,٥٤ بليون دولار.

وقد ابتدعت ملينات الجلد أولا في الشرق الأوسط و الادنى منذ حوالي ٣٠٠٠ عام وذلك بهدف منع الجلد من أن يصبح شديد الجفاف ومعظم هذه المركبات التى استخدمت في ذلك العصر كانت أساسا زيوت نباتية وإن احتوت أيضا على بعض العطور و عادة ما تحتوى التركيبات الحديثة منه على مادة ملونة.

وزيوت الإيبوليت تطري الجلد والأنواع غير النقية من الكحول سيتيل مفيدة خاصة أن درجة انصهارها تماثل درجة حرارة الجسم (٣٧°م) وكان هذا الكحول أولا يحصل عليه من sperm whales أما الان فيصنع باختزال حمض البالميتيك.

وزبدة الكاكاو هى مكون أخر وهو خليط من الإسترات بمستخلص نبات الكاكاو وهي تنصهر أيضا عند درجة حرارة الجسم وهناك شمع النحل أيضا والعديد من الشموع النباتية .

كريمات الجلد

هي مستحلب زيتى في الماء و هدفها الأساسى أيضا جعل الجلد رطبا وتحتوى معظم الكريمات أيضا على الصابون أو أي مادة أخري ثبتت هذا المستحلب وبعض الكريمات تحتوى أيضا على فيتامين E وبعض مستخلصات الأعشاب ورغم أن فائدة هذه المركبات ما زالت قابلة للنقاش ومشكوك فيها إلا أن لها سوق واسع لرغبة البشر في استخدام مركبات طبيعية .

والكريم البارد cold cream يستخدم عادة لتنظيف الجلد وإزالة مستحضرات التجميل غير القابلة للذوبان في الماء والتركيبه المعتادة منه في جدول ١ .

جدول ١ :-بيان تركيب الكريم البارد .

المكون	النسبة المئوية
١- زيت نباتى	٣٥- ٦٠ %
٢- شمع النحل	١٠ – ١٥ %
٣ – لا نولين	٥ – ١٥ %
٤- ماء معطر	٣٠– ٥٠ %

وهناك الكريمات المختفية vanishing cream وهي مستحلبات من حمض الستياريك في الماء ويثبت المستحلب بالصابون مثل ستيارات البوتاسيوم وهذه تبدو كما لو كانت قد اختفت عند دعك الجلد بها غير أنها في الواقع تنتشر على هيئة طبقة رقيقة على السطح .

دهانات صبغ الشمس

تأتى في عشرات من الصور فيها الكريمات والزيت وعادة ما يستخدم البشر هذه الكريمات معتقدين أنها تساعد على إكسابهم اللون البرونزى غير أن ذلك غير صحيح فهي لا تساعد على صباغة الجسم وإن احتوى بعضها على dihydroxyacetone وهو يتفاعل مع الجلد ليعطى صبغه بنية صفراء

تستمر حوالى الأسبوع غير أنها لا تحمى من حروق الشمس غير أن معظمها تحتوى على مادة تمتص الأشعة فوق البنفسجية التي قد تُسبب سرطان في الجلد وأكثر هذه المواد شيوعا مبينا في أخر الكتاب.

دهان الشفاه Lipstick and lip balm

الشفاه هي أكثر أجزاء الجلد حساسية وأكثرها أيضا تعرض للجو وهما معرضتان أكثر للجفاف ولذا فإن صباغ الشفاه تم ابتداعه وفى الجدول أسفل يبين تركيب صباغ الشفاه المعتاد

التركيب	النسبة
١- زيت الكاستر أو السمسم وبعض الزيوت المعدنية	٤٥ – ٥٥%
٢- - لا نولين أو كحول سيتيلي	١٢ – ٢٥ %
٣- - شمع النحل أو شمع carnauba	١٨-٣٣ %
٤- صبغات مختلفة	٤ – ٨ %
٥ –عطر	أثار

ونلاحظ أن المكونات مشابهة لتلك المستخدمة فى emollients غير أن صباع الشفاه يحتوى على كمية أكبر من الصبغات المصنعة ويمكن استخدام أي من الصبغات المصرح باستخدامها فى قانون الطعام والدواء في ١٩٠٦ في الولايات المتحدة (أنظر التركيب فى أخر الكتاب). وقد تبين بعد ذلك أن جميع هذه الصبغات عدى الكاروتين لها مضار صحية فإن الصبغة ٣ & ٤ تطلق عند تحللها الـ β-naphthylamine وقد ثبت أن كلاهما قد تسبب في سرطان المثانة وتم منع استخدام كلاهما وفي عام ١٩٥٠ تم حظر استخدام الصبغة رقم ١ حيث تبين أنها قد تسبب سرطان للأطفال أما رقم ٢ فقد تم حظرها عام ١٩٦٧ أيضا لإمكانية إحداث السرطان علي كل فإننا سوف نعرض بصورة أكثر تفصيلا هذا الموضوع عند عرض ملونات الطعام.

دهان الأظافر :

كان قدماء المصريون أول من لون الأظافر وكان اللون الأحمر هو اللون المفضل لديهم أما الآن فإن شركات التجميل تستخدم سائل هو خليط من راتنج plasticizer مذيب وصبغة وفيما يلي نعرض التركيب الشائع لهذه المستحضرات :

١- راتينج	نيترات سليلوز	١٢ – ٢٠ %
٢- مذيبات عضوية	أسيتون	٤٠ – ٥٠ %
٣- plasticizer	أسيتات البيوتيل	٤- ٦ %
resin	خليط دهني	٤ - ٦ %
٤ صبغات		اثار
٥ عطور		أثار

المسكرة :

تستخدم لتغميق و إطالة الرموش وهي تحتوى على صبغة وصابون وبعض الزيوت والدهون كما فى الجدول التالى:-

صابون	٥٠ %
شمع	٤٠ %
زيت اللنولين أو كحول سيتيلي	٥ %
ملونات	٥%

والملونات المستخدمة في هذه المستحضرات وغيرها من مستحضرات العناية بالبشرة مثل بودرة الوجه eyeshade, eye makeup و مبينه فى الأسفل

المادة	الصيغة	اللون
ثاني أكسيد التيتانيوم	TiO_2	أبيض
اكس كلوريد البزموس	BiOCl	أبيض
أكسيد الحديد	FeOx	أحمر
بودرة لليورنك	سبيكة	أصفر محمر
أكسيد الروم	Cr_2O_3	اخضر غامق
ultramarine	صبغة عضوية	أزرق
أملاح منجنيز	متنوع	بنفسجي
ألومينا	ألومينيوم	فضي

ويعتقد المؤلفون أن جميع هذه الصبغات لها أثار صحيحة ضارة

Eye shado :

هو أيضا معلق من صبغة في الشمع أو الزيت

Eye makeup :

أيضا صبغة في شمع

ومعظم الصبغات المستخدمة والتي تم بيانها في أخر الكتاب هي ذات الصبغات التي استخدمها قدماء المصريون

إزالة الرائحة :

نتيجة لعمليات بيناها في فصل العطور فإن أجسادنا تصبح لها رائحة نتيجة لتحلل البكتيريا لبعض مكونات العرق و لذا فإن مزيل رائحة العرق Deodorants وهي أساسا بودرة تلك أو كربونات كالسيوم مضاف إليها فوق أكسيد الزنك وذلك لأكسدة الحامض المسبب لرائحة العرق ويستخدم أيضا antiperspirants لمنع تكون العرق وذلك باستعمال هيدرات كلوريد الألومينيوم هذه المادة تعمل على انكماش الغدد العرقية ومنع إفرازها ولذا فإن استخدامها على مساحات واسعة من الجسم ضار غير أنها أكثر أمان إذا ما استخدمت فقط تحت الإبط .

الفصل الثالث

العقاقير

مقدمة

العقاقير هي تلك المواد التي يتم تعاطيها للتأثير على العمليات الحيوية بالجسم ، وكل مادة من هذا الطراز تُدعى عقار. وهنا يبرز السؤال الأول هل هناك عقاقير ضارة و أخرى حميدة ورغم صعوبة الإجابة إلا أننا نري أن كل مادة تؤثر على العمليات الحيوية لها جانب نافع وأخر ضار فلا يوجد العقار الأمن تماما حتى البنسلين رغم أمانة النسبي إلا أن هناك بعض البشر لهم حساسية خاصة ضد هذا العقار وتحدث من آن لأخر بعض الوفيات نتيجة تعاطي البنسلين ونفس الشيء ينطبق على عقاقير مثل الأسبرين – الفاليوم- منظمات ضغط الدم وغيرها من العقاقير وحتى عقار مثل المورفين أو الهيروين له استخدامات طبية أيضا ولذا يمكن القول أن المختص وحدة هو القادر على موازنة الفائدة مع الضرر غير أنه يُمكن أيضا القول أنه بدون العقاقير المصنعة والطبيعية لما إرتفع معدل عمر الإنسان في العالم المتقدم من الخمسينات في أربعينات القرن الماضي لأكثر من خمس وسبعون عاما الآن .

وقد عرف الإنسان في بدايات الحضارات استخدام العقاقير ربما عن طريق ملاحظة تأثير تعاطي عصارات بعض النباتات أو الأطعمة الحيوانية على الإنسان وتكشفت القيمة الدوائية للعقاقير عن هذا الطريق حيث تمكن العلماء في القرنيين الماضيين من تميز تركيب المواد الفعالة في كثير من المنتجات الطبيعية ورغم أن معظم هذه المركبات قد تم تحضيرها في المعامل إلا أن إنتاجها من مصادرها الطبيعية مازال أقل تكلفة مظهرا عظمة وقدره الطبيعة وما أوتينا من العلم إلا قليلا .

أما حديثا فإننا نبين فى ملحق الكتاب أكثر ٢٣ دواء مستخدم في الولايات المتحدة عام ١٩٩٩ و نعتقد أنه لابد من إضافة الفياجرا الأن إلى هذه القائمة.

ويلاحظ أن هذه الأدوية لها باستثناء البروتينات أوزان جزينيه من ٢٠٠- ٨٠٠ ويتطلب تحضيرها بين ٨ – ١٢ خطوة و باستثناء مبتفورمين الذي لا يزيد تعقيدا عن اليوريا (أول مركب عضوي تم تحضيره) جميع هذه الأدوية- تحتوى على أكثر من حلقة و بين الـ ٢٣ دواء نجد أن ٢١ مركب منها تحتوى على ذرة نيتروجين واحدة ١٣ منها بها مركز واحد عن الأقل لعدم التماثل وفقط ٥ منها تحتوى على مادة طبيعية محورة و اثنان فقط يتم تحضيرها بالتكنولوجيا الحيوية.

و هذا يعني أن التحضير العضوي سوف يستمر لفترة طويلة الطريق الأساسي في صناعة الدواء

و رويدا رويدا بدأت العقاقير المصنعة في المعامل تحل محل تلك المستخلصة من مصادر طبيعية (إنظر جدول ١ لأكثر ٢٣ دواء مستخدم في الولايات المتحدة عام ١٩٩٩) و إليها يضاف على سبيل المثال مركب الأسبرين فإنة من انجح قاتلات الألم و هو أسيتيل حامض السلسليك .

والتأثير القاتل للألم لمشتقات حمض السلسليك أيضا مستمد من علم الطب القديم حيث يوجد الحامض في جزع شجرة Salixable كمشتق جلوكوزى يدعى سليسين (حامض السلسليك) واستخدمت لقتل الألم كزيت الشتاء الأخضر وعند تعاطي حمض السلسليك في صورة الملح الصديومي فإنه يؤثر على المعدة وتعاطي حمض السلسيك قد يُسبب النزيف ولذا فقد عدل الكيميائى فليكس هوفمان والذي كان يعمل مع شركة باير تربيك المادة الفعالة وأنتج الأسبرين الذي مازال يحمل هذا الاسم وربما كانت هذه المادة من أكثر الأدوية مبيعاً في التاريخ.

وسوف نعرض فيما يلي أهم الأدوية المصنعة ونعرض أيضا بعض تأثيراتها الجانبية

أ- **الأسبرين**

١- قاتلات الألم : اشرنا سابقاً للأسبيرين وهو من عائلة قاتلات الألم الموضعية أي التى تؤثر فقط على موضع الألم وهناك قاتلات ألم أخرى تؤثر على الجهاز العصبي المركزى وهذه الأخيرة قد تسبب الإدمان. على كل حال يعمل الأسبرين علىتثبيط تأثير البروستاجلاندين و هو أنزيم يعمل على تعديل الإشارات العصبية خاصة إشارات الألم والتي يساعد هذا الأنزيم على تفاعلها وربما كان هذا الإنزيم أيضا مسئولا عن تمدد الأوعية الدموية داخل المخ و الذى يسبب الصداع أو الصداع النصفي إذا كانت الأوعية المتمددة خارجية. و الخطوط الزجزاجية التي يراها مريض الصداع النصفي هي نتيجة انكماش الأوعية الدموية المسئولة عن الرؤية وحيث أن سببها مختلف فإنها عادة ما تعالج بمركبات أخرى (أميل سيتريك) .

والأسبرين الفوار عبارة عن خليط من الأسبرين – حمض السيتريك وكربونات الصوديوم و عند إضافته للماء يتحول الأسبرين إلى ملحه الصديومي الأكثر ذوبانيه ويطلق حمض السيتريك ثاني أكسيد الكربون .

٢- **بارا اسيتيل- بارا أمينو فيتول**

لاكتشاف هذا العقار قصة طريفة فقد أعطى لمريض عن طريق الخطاء مركب الأسيتانيليد فلوحظ تأثيره القاتل للألم غير أن المركب سام ولذا تم تصنيع البارا أسيتيل بارا – أمينو فينول كبديل أمن ويُعرف ببار اسيتامول ونجد أن هناك شبه بينه وبين الأسبرين ولذا هو يعمل بذات الطريق.

٣ - **المورفين** : هو المكون الفعال للأفيون وهو مركب طبيعي غير مصنع ونُشير له هنا لتوضيح انه ليس كل منتج طبيعي عقار آمن فهو يُسبب الإدمان

٤- ديازيبام

هو مهدئ مصنع وصُنع لغرض أخر ثم اكتُشف تأثيره المهدئ فيما بعد ورغم أنه قد يسبب الإدمان إلا أنه غير قاتل وحيث أنه يعمل على ذات الموضع في البروتينات الذي يعمل عليه الكحول فإن تعاطيهما سويا ينتج عن ذلك تأثير كبير على الأعصاب مما قد يسبب الوفاة .

مضادات البكتريا

مجال أخر تلعب فيه الكيمياء العضوية المصنعة دورا رئيسيا وبعد حوالي قرن من ميلاد علم العلاج الكيميائي من خلال عمل بدئ من لويس باستير مرورا بليستر الذى أدخل تعقيم أدوات الجراحة إلى روبرت كوخ الذي ابتدع علم البكتريولوجي ألي باول أيرليش الذي استخدم الصبغيات ١ & ٢ لعلاج مرض Trypanosoma ganbiens والذي ينتشر فى أفريقيا لعلاج طفيل بعوضة تس تس إلا أن النتائج للتطبيق العلمي فى أوغندا لم تكن إيجابية وأصيب بعض المرضى بالعمى ومات البعض الأخر إلا أن أيرليس أدخل المركب ٣ (Atoxyl) كمضاد للسرطان ثم حضر لاحقا المركبات ٤ & ٥ التى استخدمت لعلاج الزهرى و لذلك فإنه يُعتبر أبو العلاج الكيماوى (أنظر ملحق تركيب المواد).

المضادات الحيوية التقليدية

السلفوناميد – البنسلين سينالوكورين

نود أن نؤكد أولا أنه قبل ابتداع هذه المضادات الحيوية فإن متوسط عمر الفرد كان حوالي ٤٥ عاما وأن وفيات الأطفال (أقل من ٥ سنوات) كانت ١٥٠ طفل لكل ألف ولادة ومعظم هذه الوفيات نتجت عن الأوضاع الخطرة التي تولدها العدوى الجرثومية وحتى عند اندلاع وباء الأنفلونزا عام ١٩١٢ فإن ٢٠ مليون من البشر توفي ليس من العدوى الفيروسية ولكن من الالتهابات البكتيرية.

أول نجاح في ابتداع مضادات الجراثيم تم متزامنا في كل من ألمانيا وإنجلترا حيث أبتدع Gerhard pomagk السلفون أميد و ابتدع في إنجلترا البنسلين .

في عام ١٩٢٧ بدأ الأستاذ دوماج وكان يعمل فى معامل I. G. Farben Industries دراسة لتحديد عامل مضاد لـ (haemolytic streptocci) و هى بكتيريا التهابات الزور وقد ينتج عن ذلك حدوث الحمي الروماتيزمية وقارن تأثير مواده بمركبات الذهب الأكريدين ومشقات الأزو والتى عرف عنها في هذا الوقت نشاطها المضاد للميكروبات وأدي ذلك إلى اكتساب مشتق سلفون أمين المستخدم في علاج العديد من المرضى في بريطانيا وقد حصل دوماج على جائزة

نوبل عام ١٩٣٩ عن عملة هذا بعد أربعة سنوات من تمكنة من علاج ابنته وعلاجها في septicaemia وسمي هذا المركب prontosil rubran . من حيث أنه يتحول في الجسم فقد استخدم الأخير أيضا وسوق في الولايات المتحدة إلا أنه كان مذاب فى ثنائى أيثيل جليكول مما دمر كبد وكلى العديد وتوفى حوالى ٧٦ شخصا من جراء استخدامه مما أدي إلى سحبة من السوق

وتنتج عن ذلك الحادث صدور مرسوم العقاقير و الطعام فى الولايات المتحدة و بذلك أنقذ الأمريكيون من كارثة عقار الثاليدوميد الذي لم تقره السلطات للاستخدام في الولايات المتحدة.

وقد تم إثبات أن عقاقير السلفا تمنع تكون الفولات وذلك أنها تحل محل ٤-أمينو حمض بنزويك في العمليات الحيوية للبكتريا وحيث أن الحيوانات تتعاطى الفولات في الطعام فإن هذه العقاقير سامه فقط للبكتريا

وقد تم تحضير الآلاف من مشتقات السلفون أمين ومنها المركب ١١ الذي استخدم في علاج تشرشل رئيس وزراء بريطانيا أثناء الحرب بعد أن مرض بالتهاب الرئتين بعد زيارة لشمال أفريقيا عام ١٩٤٣.

وقد وجد أن عقاقير السلفون أمين (بطريق الصدفة) يعالج بعضها مرض النقرس مثل (١٢) والأخريخفض سكر الدم (١٣).

ويعيب مركبات السلفا أنها لا تؤثر على كل أنواع الميكروبات ولذا فقد أصبح البنسلين بعد اكتشافه المضاد الحيوي الأساسي لفترة ما ولإكتشاف البنسلين قصة طريفة فقد كان الأستاذ فلمنج وهو عالم بكتيريا يحاول خلال العشرينات فصل مواد مطهرة من إفرازات الجسم وقد نجح في فصل الـ Lysozyme وهو بروتين مكون من ١٢٥ حامض أمينى من الدموع الإنسانية ثم لاحقا من بياض بيض الدجاج وقد تتطلب هذا العمل عمل مزارع بكتيرية عديدة وقد لاحظ أنه عندما تلوث مزرعة Staphylococci & pneumococci بـ mould penixillium notarum فى سبتمبر من عام ١٩٢٨ فإن مزارع البكتريا ذمرت وقد تحدث الأستاذ فلمنج عن اكتشافه ثم نشرة غير أن ذلك لم يثر حماس الكثيرين فقد اعتبر أن ذلك معروف حيث سبق أن استخدام Lister وغيره في أواخر القرن التاسع عشر مزارع البنسلين كمضادات للبكتريا غير أن ما فات الكثيرين هو قدرة مركبات الأستاذ فلمنج الفائقة.

وفي عام ١٩٣٥ بدأت مجموعة Charles Florey دراسات على اكتشافات فلمنج وكان بهذه المجموعة كيميائيون متخصصون ولذا تمكنوا من فصل المادة الفعالة بدرجة نقاء لا بأس بها بمعايير هذا الزمان ولما كانت الحرب على الأبواب فقد وجدوا صعوبة فى الحصول على

التمويل الكافي من الصناعة في بريطانيا و لذلك انتقلوا إلى للولايات المتحدة حيث تمكن تجمع من شركات الدواء من المساعدة على استكمال الأبحاث ودخلت مرحلة التجربة في عام ١٩٤٤ تم أنتاج أكثر من مليون ١,٠٠٠,٠٠٠ وحدة بنسلين وجدت طريقها للجيوش المتحاربة في ذلك الوقت.

وقد تم إثبات تركيب البنزيل بنسلين من خلال استخدام أشعة أكس X عام ١٩٤٥ بواسطة Dorothy Hodgkin وفي عام ١٩٥٧ تمكن الأستاذ John Sheehan العامل فى شركة مرك من تحضير الفنوكس بنسلين وكذلك الأمينو بنسلين والذي فتح الطريق لتحضير العديد من مشتقات البنسلين (بضعة آلاف) .

وقد أدي استخدام البنسلين في مجال الزراعة على مجال واسع من تمكين البكتريا من تطوير مناعتها ضد هذا المركب ولذا فإن البنسلين الطبيعي الآن لا يستخدم و فقط فإن البنسلينات نصف المصنعة هى الشائعة في السوق.

ثم اكتُشف الـ Cephalosporine وتم بعد ذلك فصل الكلوروامفينكول وفي عام ١٩٨٠ تم تحضير (٢١) وهو نوع جديد من المضادات الحيوية وهو مركب لا ينتج طبيعيا وله نشاط مضاد للبكتريا واسع المدى .

لعلنا نقدر الآن دور الكيمياء و الكيمياء التحضيرية المفيد للبشر فقد أطالت الكيمياء الدوائية في هذا المجال متوسط أعمار البشر إلى الضعف تقريبا

مضادات الفيروسات

بعد اكتشاف المضادات الحيوية لوحظ أن العديد من الأمراض لا تستجيب لتلك المضادات ورغم الشعور أن تلك لابد أنها نتجت من عدوى إلا أن الجسم المعدى استحال رؤيتة بالميكروسكوب و جاءت أول إشارة إلى طبيعة تلك الجسيمات من علم النبات عام ١٩٣٠ حيث فصل الفيروس المسبب لـ tobacco mosuic (TMV) وكانت عبارة عن خيطان من مادة تحتوى على البروتينات وحامض الخلية و لم تكن تلك المادة حية إلا أنه أكتُشف أنها عند دخولها الخلية توجه العمليات الحيوية داخل الخلية لإنتاج مادتها وليس الانقسام وتم لاحقا اكتشاف الفيروسات المسببة لأمراض الثدييات.

و حيث أن الفيروسات مواد غير حيه فإن علم العلاج الكيماوي وجد صعوبات في تصميم مضادات لها و على العكس من المضادات الحيوية الجرثومية التى جاء اكتشاف معظمها بالصدفة فإن مضادات الفيروسات هى مركبات مصممه خصيصا كي تبطل احد مراحل تكاثر الفيروس وهي

١ - الالتصاق بالخلية

٢- إختراق جدار الخلية

٣- إخراج المادة المؤثرة من داخل الفيروس ٤ – التكاثر

٥ – النضج ٦– خروج الفيروس من الخلية .

وحيث أن أعراض العدوى تظهر عادة بعد فترة حضانة فإن محاولة تصميم مضادات فيروسية لمنع العمليات الثلاث الأولى عديمة الجدوى ولذا فأن جميع مضادات الفيروسات- قدر علم الكاتب- تعمل على المراحل الثلاث الأخيرة وأكثرها تعمل على مرحلة التكاثر (Replication)

والفيروسات التى تُصيب الإنسان تنتقل إليه عن طريق

١- الجهاز التنفسي : مثل البرد والتهاب الزور

٢- الجهاز الهضمي : مثل الحمى الصفراء A (Hepatitis A)

٣- العين : مثل Acrpes simplex (Keratitis)

٤- الجهاز التناسلي : مثل سرطان السرثبانى Cervical cancer الصفراء ب & الصفراء س وكذا مرض نقص المناعة HIV

٥- خدوش الجلد مثل Smallpox – Hepes simplex

٦- عضات الحشرات والحيوانات مثل الحمى الصفراء وغيرها من حميات المناطق الاستوائية

والجدول فى الملحق يبين معظم مضادات الفيروسات التى تم اكتشافها حتى الآن .

العلاج الكيميائي للطفيليات

تتطفل عشرات المخلوقات وحيدة الخلية وعديدة الخلايا مثل الديدان على الإنسان و تعيش على قوتة وبعضها يتعايش سلميا مع العائل وبعضها يُسبب أعراض تستوجب العلاج فيعانى سنويا حوالى ثلاثة بلايين من البشر معظمهم من العالم الثالث من الأمراض الطفيلية ولا يمكن هنا أن نتناول تفصيلا العلاج الكيميائى لكل الأمراض الفيروسية فذلك يتطلب وصف العديد من الطفيليات بعضها غير شائع في المنطقة العربية. ولذا قررت هنا أن أتناول أكثر هذه الأمراض الطفيلية شيوعا وأكثرها أذي وهي الأميبا التى تسبب الدوسنتاريا وديدان البلهارسيا وهى مرض متوطن فى مصر و له آثار صحية واقتصادية هائلة وأخيرا الملاريا حيث يعاني منها أكثر من ٥٠٠ مليون شخص.

الأميبا : هي عدوى طفيلية تصيب الأمعاء الغليظة وتسبب إدماء الأمعاء و بعضها يخترق الأمعاء و ينتقل إلى الكبد مسببا خراج الكبد. وهي عادة تعيش في الأمعاء ومعظمها لا يسبب ضررا وفقط عندما يضعف جدار الأمعاء تبدأ الأميبا هجومها مما يستوجب العلاج و هناك جيوش من الأدوية بعضها لا يعرف تماما كيفية تأثيره.

و من الأدوية الشائعة المترونيدازول و ثيندازول وكلاهما يُنشط فعل إنزيمات الاختزال و هى غير ضرورية لحياة العائل وتُسبب قتل الأميبا التى تلزمها هذه الإنزيمات.

البلهارسيا: هي ديدان تخترق جلد الإنسان وتُصيب دورته الدموية ثم تدخل الأمعاء وتُسبب للمريض هزال كما تصل إلى الكبد والمخ مسببا العديد من الأعراض وعادة ما يصاب مريض البلهارسيا إذا تركت بدون علاج فعال بتليف الكبد ويؤدي ذلك إلى عدد لابأس به من أمراض تؤدى إلى الوفاة.

وعقار praziquiantel و هوعقار فعال للعلاج وهي تسبب انقباض عضلات الأمعاء مما يفصل الديدان عن جدار الأمعاء ولذا يتم إخراجها .

الملاريا

مازالت الملاريا هي اخطر الأمراض التى تصيب الإنسان فهناك ما بين ٢٠٠ إلى ٥٠٠ مليون مصاب سنويا يموت منهم حوالى ٣ ملايين مصاب وقد دارت معارك شرسة بين الإنسان وطفيل الملاريا ورغم بعض النجاحات من أن لأخر فهناك انتكاسات أيضا وما زال البحث حتى الآن جاريا عن العلاج الأمثل علما بأن الطفيل بعد إندحارة مع كل اكتشاف لعلاج جديد يتحور وينتج جيلا مقاوما للعلاج وذات الشيئ ينطبق أيضا على محاولات القضاء على البعوض الناقل للمرض وسوف نذكر ذلك تفصيلا في فصل المبيدات الحشرية غير أن ما نود أن نؤكده الآن أن العلاج الكيماوي نجح بالفعل في إنقاذ حياة ملايين البشر على مدى أكثر من ثلاثمائة وخمسون عاما من التاريخ المسجل للعلاج الكيماوى وقد انقذ مستحضر الد.د.ت رغم ماله الآن من سمعة سيئة حياة ملايين كثير منهم من جنود القوات المتحاربة أثناء الحرب العالمية الثانية وذلك نتيجة لتأثيره الفعال على أعداد الباعوض في هذا الزمان وقبل أن تتطور الحشرة لتصبح مقاومة لفعله في العديد من المناطق.

نبدأ أول ما نبدأ بالمركبات الطبيعية و هناك منتجان طبيعيان هامين في طريق علاج الملاريا هما الكينين و لأرثميزمين.

والكينين يستخلص من جذوع نبات السينكونا وقد أوصى باستخدامه لعلاج الملاريا منذ ١٦٣٣ فقد أوصى الطبيب الإنجليزى توماس سيد نهام أوقيه من هذا الجذع على جرعات كل ٨ - ٩ ملاعق كل أربعة ساعات لعلاج الملاريا وقد بقى الكينين تقريبا مضاد الملاريا الوحيد (خارج الصين) حتى عام ١٩٢٤ عندما بدأ تحضير مضادات الكينين الأخرى وكثير منها فى وقع الأمر له علاقة تركيبية ما بالكينين .

أما الارتزمين فهو أيضا عُرف من الطب الصيني الشعبي وربما كان من العقاقير القليلة الان التى ما زالت فعالة وما زال البحث جاريا لإنتاجه بكميات تكفى للاستخدام في المناطق الموبوءة

رغم أنه قد تم تحضيره حديثا في المعمل (عام ٢٠٠٣) إلا أن الإستخلاص من المصدر النباتى مازال أقل تكلفة.

وقد لاحظ إيليش تأثير مضاد للملاريا لصيغة المثلين الزرقاء منذ عام ١٨٩١ وتم متابعة ذلك مما نتج عنه التوصل إلى primaquinine .

وقد كان الكلورو كوينين أول مستحضر ينتج من برامج معالجة الملاريا البحثيه في الولايات المتحدة عام ١٩٣٤ وهو يُشبه الكينين.

ومن الجدير بالذكر أن بتدقيق المراجع وجد أن هذا المركب حضر أول ما حضر بواسطة الكيميائيون الألمان عام ١٩٣٤ وتلى ذلك المركب ٥ عام ١٩٦٣ وهناك مشتقات لا تحتوى على حلقة الكينولين (انظر الملحق)

أدوية علاج ضغط الدم

إن ضغط الدم هو أكثر أمراض الأوعية الدموية شيوعا في الولايات المتحدة هناك حوالى ٥٠ مليون مواطن لهم ضغط الدم أعلى من ١٤٠ / ٩٠ وهو ما يُشخص طبياً بضغط الدم ورغم أنه أجريت العدد من المحاولات لتقسيم الضغط إلى أنواع منها المتوسط والشديد إلا أنه على وجه العموم فإن فرصة كل من ضغط دمه أكثر من ١٢٠ / ٨٠ من مضاعفات مرض ضغط الدم مثل النوبات القلبية و السكتة الدماغية أو أمراض الكلى أكثر ممن لديهم ضغط دم عند حدود ١٢٠ / ٨٠

ويعالج مرض ضغط الدم من خلال استخدام العديد من العائلات الدوائية كل منها تعمل على خفض ضغط الدم بطريقة مختلفة عن الأخرى وأحيانا ما يضطر الطبيب المعالج لإستخدام دوائين من عائلتين مختلفتين للحصول على نتائج أفضل . و تجدر الإشارة إلى أن ،باستثناء مدرات البول، جميع العقاقير تعمل على توسيع الأوعية الدموية و ذلك من خلال إبطاء تأثير الأدرينالين و هو هرمون تفرزه الغدة الجار كلوية أو الرنين هو فوق الكلى و كلاهما قابض شديد للأوعية الدموية. و فى الجدول الملحق بيان بجميع العائلات و كذلك الأسماء التجارية للأدوية و كذلك تركيبها الكيميائى.

١ ـ مدرات البول : ربما كانت تلك الأدوية أكثر انتشارا في الماضي فهي تُخفض عند استخدامها حجم السوائل بالجسم إلى حوالي ٩٥ % من حجمها الأصلي كما تُقلل من مقاومة جدران الأوعية الدموية.

ومن الآثار الجانبية لاستخدام مدرات البول هو ارتفاع تركيز حامض اليوريك في الدم (مرض النقرس) والعجز الجنسي وكذلك إرتفاع سكر الدم ويجب على الطبيب المعالج السؤال عن هذه الأعراض وتحليل دم المريض من أن لآخر.

١- مدرات البول . يوجد بالملحق بيان بتركيب و الأسماء التجارية لأهم هذه الأدوية.

٢- الثيازيد

٣- الدوستيرون

٤-مغلفات قنوات الكالسيوم

و أكثر الأعراض الجانبية غير المرغوبة هى ناتج زيادة انفراج الأوعية الدموية و منها الدوخة- انخفاض ضغط الدم- الصداع- احمرار الوجه و قد يعانى المريض أيضاً من الإمساك -السعال.

أدوية تؤثر على الرنين

و من الآثار الجانبية السعال و زيادة ترسيب الكالسيوم و قد تسبب الفشل الكلوى الحاد و الحكة الجلدية.

Angoiotensin II receptor Antagonists (Losartan)

موسعات الشرايين

نيتروبروسيد الصوديوم و هيداليزين

أدوية و عقاقير أخري

سوف نُبين من خلال هذا الجزء كيف أن علم الكيمياء التحضيرية قد أسهم ليس فقط في زيادة متوسط أعمار البشر بل جعلهم يعيشون حياتهم بطريقة أفضل وذلك بالتغلب على معظم أمراض الأجهزة الحيوية بالجسم .

كما بينا فان قاتلات الألم - مضادات البكترية والفيروسات والطفيليات وأدوية تنظيم ضغط الدم قد ساهمت في إطالة العمر المتوقع للانسان أكثر من ٤٠ % وتمكنا من الحياة خاصة في السن الكبير في حالة جيدة نحسد عليها من قرنين فقط مضيا. وقبل ثورة الدواء المحضر وليست هذه فقط كل إسهامات علم الكيمياء في عالم الدواء بل هناك بضع الآلاف من المستحضرات الطبية المركبة في المعامل للتغلب على معظم المشاكل الصحية.

ولسنا هنا بصدد كتابة كتب عن الدواء و علم الدواء ولذا قررنا أن نشير في عجالة إلى بعض الأدوية الشائعة وفوائدها العلاجية .

نبدأ ربما بأخر دواء ذاع صيته وهو الفياجرا وهو دواء يمكن الرجال الذين يعانون من مشاكل الانتصاب من ممارسة حياتهم الجنسية بصورة طبيعية فهو يوسع الشرايين مما يسمح باندفاع الدم إلى القضيب وفي ذات الوقت يضيق الأوردة في منطقة القضيب بمنع ارتداد الدم ويحدث الانتصاب الطبيعي وهناك دواء مقارب في التركيب بعض الشيء وهو الألوبيورينول ويستخدم لحفظ نسبة حامض اليوريك في الدم ولذا ينقذ مريض النقرص من الآلام ومضاعفات هذا المرض الذي ذاع إنتشارة بين الطبقة الراقية في أوروبا حتى سمى داء الملوك.

هناك المنومات لعلاج أضطرابات النوم مثل عائلة الباربانيورات (مثل فينوبا ربيوتن) والمهدئات مثل الفاليوم و الديازيبام وربما كان الأخير أكثر الأدوية المصنعة بعد الأسبرين مبيعاً.

و هناك أدوية التخدير والتي مكنت علم الجراحة الحديث بدأ بأكسيد النيروز – الهالوثان من التقدم.

و هناك أيضا المخدرات الموضعية مثل البنزو سيان وغيره.

نرجو أن يكون هذا العرض قد أفنع معارضى علم الكيمياء والصناعات الكيميائية أن العودة إلى ما قبل ثورة صناعات الكيمياء العضوية تعنى ببساطة اختصار أكثر من ٤٠ % من العمر المتوقع لمواليد هذا الزمان.

كيماويات الزراعة

يقصد بكيماويات الزراعة الأسمدة – مبيدات الحشائش – مبيدات الحشرات ومبيدات الفطريات والثلاثة الأخيرة تسمى مبيدات الأفات وقد بلغ الإنتاج العالمى من مبيدات الأفات عام ١٩٩٥ حوالي ٢,١ بليون كيلو جرام وقد بلغ حجم المبيعات عام ١٩٩١ من مبيدات الأفات حوالى ٢٦٨٠٠ دولار وإذا قسم حجم الاستهلاك العالمي إلى مناطق جغرافيا فإن هذا البيان يمثل الوضع عام ١٩٩١

أرويا الغربية	%٣١
أمريكا الشمالية	% ٢٦
الشرق الأقصى	% ٢٢,٥
أمريكا اللاتينية	% ٧,٩
أوربا الشرقية بما فيها الاتحاد السوفيتي السابق	%٦,٣
باقي العالم	% ٥,٦

أما إذا قسم الاستخدام على المحاصيل فإننا نجد التوزيع الأتي :

الفواكه والخضروات	% ٢٣,٩
الحبوب	% ١٧,٠
الرز	% ١١,٨
القطن	% ١١
الذرة	% ٩,٥
فول الصويا	% ٧,٢
البنجر	% ٣,٢
محاصيل أخرى	% ١٦,٢

يئتج من هذا العرض أن معظم أنتاج مبيدات الأفات يستخدم في العام المتقدم ونسبة الفاقد خلال الزراعة والحصاد من المحاصيل حوالي ٢٥ % أما في الشرق الأوسط وأفريقيا ورغم ان مساحة الأرضى المزروعة ربما يساوى المساحة في أمريكا الشمالية فإنها تستهلك فقط ٧/١ من استهلاك أمريكا الشمالية ولا عجب أن نسبه الفاقد من المحاصيل حوالي ٤٥ %

ولذا يمكن الاستنتاج أنه كي يصبح أي مبيد أفات مبيدا ناجحا لابد من أن يتم تسويقه في أوروبا وأمريكا الشمالية .

والبحث والتطوير في صناعة مبيدات الآفات وكذلك الصناعات الدوائية هو عصب هذه الصناعة وحقيقة فإن اعتمادات الأبحاث قد عانت من بعض الأزمات في التسعينات غير أن قبل ذلك فإن نسبا تكاليف الأبحاث إلى حجم المبيعات فى صناعة الكيماويات بوجه عام كانت فى عام ١٩٧٠ كما يلي

الصناعات الكيميائية ككل	٥ %
العقاقير	١٠ %
كيماويات الزراعة	٨,٧ %

ويمكن القول أن تطوير مبيد جديد عملية شديدة التكلفة ولذا فإنه الآن ليس إقتصاديا محاولة إنتاج مبيد ما لم يكن متوقعا إستخدامه لأحد المحاصيل الرئيسية .

أولا مبيدات الحشائش

كما يتضح من الجداول السابقة فإن مبيدات الحشائش هي أهم مبيدات الآفات وحوالي ٤٤% من استهلاك العالم من مبيدات الآفات مخصص لمبيدات الحشائش بينما ٢٩ % منه فقط للمبيدات الحشرية .

ومبيدات الحشائش نوعان

١- مبيدات كلية : أي تقتل جميع أنواع النباتات بدون تميز وتُستخدم لتنظيف الأرض بعد الحصاد .
٢- مبيدات اختيارية : أي تتعامل فقط مع الحشائش وسوف نتناول هنا فقط النوع الثاني ببعض التفصيل

ويمكن تقسيم كيماويات هذا النوع إلى

١- مجموعة فنوكسى ألكان حامض كربوكسيلك Phenoxyalkane carboxylic acids

$$ArOCH_2COOH$$

٢- مشتقات اليوريا Urea derivatives

$$R'-HN-C(=O)-NH-R$$

٣- الترايازين Triazines

٤- أملاح الباي بيريدينيوم

٥- جلى فوسفات

أولا : مجموعة Phenoxyalkane carboxylic acids

تم في عام ١٩٢٨ إكتشاف أول هرمون نباتي H-Indol-3-yl)-acetic acid (١)

و وجد أنه يساعد على نمو النباتات وتلى ذلك أبحاث مكثفه لاستخدام هذه المشتقات لإسراع نمو النباتات وفي أوائل الأربعينيات من القرن الماضي ثم اكتشاف ٢ & ٤ ثنائي كلورو فينوكسى حامض الخليك وكذلك ٢-ميثايل-٤-كلورو فينوكسى حامض الخليك

وكلاهما قليل السمية للحيوانات ولذا استخدما بنجاح في العالم المتقدم فتستهلك الولايات المتحدة من المركب (٢) فقط ٣٢,٠٠٠ طن

وتحضر هذه المبيدات باستخدام عمليات كيميائية بسيطة (انظر المعادلات)

أما ٢- ميثايل-٤-كلورو فينوكسى حامض الخليك ٣ (2,4-MCPA) بدئ من الأرثو كريزول (o-crysol) ولذا فقد شاع استخدام ٢ & ٤ ثنائي كلورو فينوكسى حامض الخليك في الولايات المتحدة لوفرة الفينول بينما في أوروبا فإن وفرة الأرثو كريزول جعلت ٢- ميثايل-٤-كلورو فينوكسى حامض الخليك هو مبيد الحشائش المفضل.

ورغم فعالية(2,4-DCPA) و (2,4-MCPA) فإنهما لا يمكن استخدامهما لكل المحاصيل حيث أنهما يقتلان أيضا بعض المحاصيل ذات الأوراق العريضة وقد وجد من خلال الأبحاث المكثفة أن (MCPB) يقضى فقط على الحشائش إذ يحول (MCPB) غير الضار إلى (2,4-MCPA) و هو ما يعرف بالتحضير المميت

$O-CH_2CH_2CH_2CO_2H$; Cl

β-oxidation

$O-CH_2-C(=O)-CH_2CO_2H$; CH_3 ; Cl

$O-CH_2CO_2H$; CH_3 ; Cl

ورغم أن استخدام كل من(2,4-DCPA) و (2,4-MCPA) ظل بلا مشاكل طوال الخمسون عاما الماضية فإن المركب TCPA -2,4,5 تم استخدامه مع (2,4-DCPA) في الستينيات خلال الحرب الفيتنامية Agent orange ونتتج عن ذلك ديالوج حول الأضرار الممكنة لم يحسم حتى هذه اللحظة. والمركب TCPA -2,4,5 سهل التحضير كما يلي

$\xrightarrow[\text{MeOH/}H_2O\text{ underpressure}]{\Delta\ NaOH}$ ... $\xrightarrow{ClCH_2CO_2H}$

2,4,5- TCPA

غير أن الداي أوكسين ينتج خلال هذا التفاعل إذا زادت الحرارة عن ١٦٠ مئوية.

tetrachlorodioxine

و التلوث بالداي أوكسين هو ما سبب المشاكل الناتجة من استخدام Agent orange

٢- مشتقات اليوريا

أدخلت شركة Dupont في الخمسينات من القرن الماضي مشتقات اليوريا مثل :

Monuron & Diuron

و فى عام ١٩٧٤ استخدمت مشتقات اليوريا الحلقية غير المتجانسة مثل

Tebuthiuron

٣- مشتقات الترا ى أزين

مشتقات الترا ى أزين واليوريا هي أكثر مبيدات الحشائش استخداما و هو مبيد كلى أدخل بواسطة شركة سيبا جايى (الأن نوفارتس) فى خمسينات القرن الماضي و هو أكثر المبيدات المستخدمة ربما لرخصة وسهولة تحضيره .

$$Cl_2 + NaCl \longrightarrow ClCN + NaCl$$

heat | benzene/HCl

(2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine) $\xrightarrow[50^\circ C]{RNH_2}$ (2,4-dichloro-6-NHR-1,3,5-triazine) $\xrightarrow[20\text{-}50^\circ C]{R'NH_2}$ (2-chloro-4-R'HN-6-NHR-1,3,5-triazine)

٤- أملاح الباى بيريدنينوم

اكتشفت عام ١٩٥٨ بواسطة شركة ICI حيث حضر مشتقا Paraquate and Diquate ورغم ارتفاع سعر هذين المبيدين (نظرا لتكلفة البيريدين) فقد وجدا سوقا واسعة نظرا لكفائتيهما ورغم أن هذان المركبان سببا بعض الوفيات نتيجة سوء الاستخدام إلا أنهما ليس شديدى السمية ولا يتسببان في مشاكل إذا ما تم الاستخدام وفق التعليمات .

٥ – الجلي فوسفات

أنتجت عام ١٩٧١ بواسطة شركة مونسانتو تحت اسم Roundup من خلال تحضير بسيط .

$$PCl_3 + HCHO \longrightarrow Cl_2POCH_2Cl$$

$$Cl_2POCH_2Cl \xrightarrow{H_2O} (OH)_2POCH_2Cl$$

$$(OH)_2POCH_2Cl \xrightarrow{H_2NCH_2CO_2H} HN(CH_2CO_2H)(CH_2OP(OH)_2)$$

glyphosphate

مبيدات حشائش أخرى

لبيان التركيب أنظر الملحق الخاص بالتركيب.

ثانيا : المبيدات الحشرية

هي ثاني أكبر مجموعة من مضادات الآفات ولها الأهمية الأولى في المناطق الاستوائية حيث يفوق حجم الاستهلاك (مقاسا بالقيمة) كل مجموعات مضادات الآفات الأخرى و هناك حوالى ٧٠٠,٠٠٠ نوع من الحشرات ولحسن الحظ فإن ١٠,٠٠٠ منها فقط هي ما تعتبر آفه بل أن

الكثير من الحشرات مثل النحل له فائدة للإنسان وتعتبر الحشرة أفه ليس فقط لما تستهلكه من طعام فإن حوالي ٣٠ % من الإنتاج العالمي من الغذاء تستهلكه الحشرات حيث يمكن لسرب واحد من الجراد أن يستهلك يوميا حولي ٣٠٠٠ طن من الزرع الأخضر ولكن أيضا لما تنقله من أمراض مثل االباعوض الناقل للملاريا والمبيدات الحشرية نوعان .

١) مبيدات مستخلصة من منتجات طبيعية .

٢) منتجات مصنعة

وأشهر المبيدات المستخلصة من مصادر طبيعية هي النيكوتين والمستخلص من أوراق السجائر التى تحتوى على ٨ % من النيكوتين

والنيكوتين شديد السمية ليس فقط للحشرات ولكن أيضا للثدييات إذ أن الجرعة القاتلة للإنسان حوالى ٤٠ مليجرام وإذا علمنا أن السيجار الواحد يحتوى على ٧٠ ملي جرام من النيكوتين لتبينا خطورة التدخين وما يحول بين المدخن والوفاة من النيكوتين هو أن الجسم يبطل مفعول النيكوتين بسرعة. على كل فإن استخدام النيكوتين في الوقت الحالي قد بطل تقريبا وحل محله مشتقات الفسفور ومن المبيدات الطبيعية pyrethrum وهو يستخلص من زهور

Chrysanthemum cinerariaefolium

وربما كان ذلك المركب (٢) هو أهم المبيدات الطبيعية لقدرته الفائقة على قتل الحشرات الطائرة وسميتة المحدودة للثدييات.

غير أن البريثويم الطبيعي غير ثابت ضوئيا ويفقد بالتالى مفعولة بسرعة ولذا تم تحضير مشتقات مصنعة أكثر ثباتا وأكثر فاعلية مثل Resmethrin (اكتشف عام ١٩٦٧) وسميتة حوالى ٢٠ ضعف للمركب الطبيعي

وهناك أيضا Cypermethrine & tefluthrine

وأخيرا فإن Fenvalerate ذات أهمية قصوى حيث تمكن من القضاء على الحشرات المقاومة لكل من مشتقات الكلورين والفسفور .

ثالثا : المبيدات المحضرة معمليا

قبل عام ١٩٤٠ كانت المبيدات المستخدمة مواد غير عضوية مثل أسلاح الزرنيخ والكبريت و فلوريد الصوديوم وهي بمقاييس العصر غير مقبولة لسميتها الشديدة للثدييات .

ومنذ عام ١٩٤٠ حلت المبيدات العضوية المحضرة محل تلك المبيدات وهناك ثلاث عائلات رئيسيه لهذه المبيدات المحضرة .

أ- مشتقات الكلورين العضوية :

هي ربما أهم عائلة من المبيدات وأكثرها إثارة للجدل حول الأثر البيئي وأولها هو (DDT) رغم أنه حضر أول ما حضر عام ١٨٧٣ فقد كان باول موللر عام ١٩٣٩ هو أول من اكتشف تأثيره المبيد للحشرات فاستحق عن ذلك (وما زال في نظرنا) جائزة نوبل للطب عام ١٩٤٨ والـ DDT يحضر بسهولة وفق المعادلة المبينة وهو رخيص الثمن وقد كان له الفضل في إنقاذ حياة ربما ملايين من الجنود خلال الحرب العالمية الثانية وذلك لفاعليتة ضد البعوض فقد استخدم في مشروع القضاء على الملاريا وبلغ الاستهلاك العالمي منه في أواخر الخمسينات إذ بلغ ١٠٠,٠٠٠ طن سنويا وإن كان الاستهلاك في السبعينات ٢٠,٠٠٠ طن سنويا فقط وذلك لما أثارته رواية الربيع الصامت عام ١٩٦٢ لراشيل كارسون من جدل أدي إلى حظر استخدام الـ DDT في الولايات المتحدة عام ١٩٧٣ وتلاها باقي العالم المتقدم واستبدل الآن بمشتقات الفسفور العضوية وهي أكثر تكلفة غير أن العالم المتقدم لديه المال كي يتعامل مع منتجات زراعية عالية القيمة مع المحافظة على البيئة وهي ثروة لا يتحملها العالم النامي الذي يدفع بالكاد تكاليف استخدام الـ DDT .

$$2\ C_6H_5Cl + Cl_3CCHO \longrightarrow (ClC_6H_4)_2CH{-}CCl_3$$

وقد تلى اكتشاف الد.د.ت DDT تحضير الكثير من مشتقات الكلورين العضوية مثل Dieldrin والبندال و الدرين

وجميع هذه المشتقات محظورة الاستخدام الآن لتأثيرها البيئي التراكمي حيث تعتبر جميعا ملوثات عضوية ثابتة ورغم حظرها فإن البشر جميعا و كثير من الثدييات مازالت أجسادهم تحتوى على تركيزات متفاوتة من هذه المركبات خاصة الـ DDT ورغم أن الـ DDT غير سام إلا أنه قد تسبب في خنوثة الذكور في كثير من الحيوانات

ب مشتقات الفوسفور العضوية :

تمكن الأستاذ Schrader من خلال أبحاثة لإنتاج غازات الأعصاب خلال الحرب العالمية الثانية من تحضير الباراثيول وتلى ذلك تحضير ملانيون

وقد لو حظ أنه سام للحشرات غير أنـه غير سام للثدييات وذلك لاختلاف طريقة تمثيله الغذائى لأن الحشرات تحوله بواسطة الأكسدة إلى المركب السام (انظر المعادلات)

حشرات — ثدييات

(Et–O)(Et–O)P(=O)–O–C₆H₄–NO₂ ← insect oxidative desulphurization ← (Et–O)(Et–O)P(=S)–O–C₆H₅

سام ↓ مضاد لفعل إنزيم إستراز ↓ وفاة

تمثيل غذائى فى الثدييات ↓ (Et–O)(Et–O)P(=S)–OH غير سام

وهذه المركبات تتحلل في الطبيعة بسهولة ولذا فهي صديقة للبيئـة عكس مشتقات الكلورين غير إننا نـود هنا أن نؤكد أن الحفاظ علـى البيئـة قد لا تقدر عليـة العديد من الاقتصـاديات في العالم النامي .

ح – الكاربامات :

هي ثالث أهم مجموعة من المبيدات الحشرية وهي أيضا تثبط فعل إنـزيم كولين استزار مما يسبب شلل الحشرة والوفاة

$$\sim CH_2O + RO-C(=O)-NH-Me \longrightarrow \sim CH_2-O-C(=O)-NHMe + RO^{\ominus}$$

Acetylcholine esterase

ومن أهم المركبات Carbaryl و الذى أنتجتة شركة يونيون كاربيد عام ١٩٥٦ .

مكافحة الحشرات عن طريق تغير طريقة تصرفها

إن الحشرات مثل الجنود تفعل فقط ما تؤمر به وذلك عن طريق إشارات كيميائيـة فإذا لم تصل لها هذه الإشارات فإنها لا تفعل شيئا.

فعل سبيل المثال فإن الذباب ينجذب إلى الحامض الأميني الليوثين Leuccin والنيوكليودات مثل GMP بينما ينجذب الباعوض إلى ثاني أكسيد الكربون و هو تفاعل يبطله

N,N-diethyl-m-toluidine

وغيره من طاردات البعوض والمركبات التي تغير تصرف المخلوقات قسمان

١) الفورمونات: هي مركبات ينتجها الحيوان أو الحشرة للتأثير على تصرف الحشرات من ذات النوع .

٢) allelochemicals : هي مركبات تفرزها المخلوقات للتأثير على تصرف المخلوقات الأخرى المختلفة في النوع وهي تنقسم إلى

أ- Kaitomones هي الـ allelochemicals التي تعمل بين مخلوقات مختلفة النوع لفائدة المستقبل .

ب- allomone : تفيد فقط المرسل .

ج- synomone : تفيد المرسل والمستقبل ويمكن استخدام هذه المركبات كمبيدات حشرية امنه.

فعل سبيل المثال فإن الفورمونات التي تجذب الحشرات إلى الغذاء يمكن أن تستخدم كمصائد لهذه الحشرات كما يستخدم الجاذب الجنسي لإصطياد ذبابة الفاكهة في البحر الأبيض المتوسط

ويستخدم المركب المحضر ٤-Allyl-1,2-dimethoxy-benzene أيضا كجاذب للذباب في مصائد له

وأخيرا فإن المركب

6-Methyl-4-(2-pyridin-3-yl-vinyl)-4,5-dihydro-2H-pyridazin-3-one

يجعل الحشرات تصوم عن الطعام حتى الموت والمركب

3-N,N-Trimethyl-benzamide، هو أكفأ طارد للباعوض

ثالثا : مضادات الفطريات :

رغم وجود أكثر من ١٠٠,٠٠٠ نوع من الفطريات إلا أن منها فقط ٢٠٠ نوع يسبب أمراض نباتية غير أن هذه الفطريات قد تسبب على مدى التاريخ فى العديد من الكوارث مثل حمى البطاطس في أيرلندا عام ١٨٤٠ والتي نتج عنها وفاة مليون شخص ذلك أن البطاطس هى الغذاء الرئيسي للسكان ربما كانت مثل هذه الكوارث الأن غير قابله للتكرار ولكن مازالت الفطريات تسبب خسائر تتجاوز ٦٠,٠٠٠ مليون جنية إسترليني سنويا.

وقد بدء أولا استخدام مخلوط Bordeax وهو خليط من كبريتات النحاس وأكسيد الكالسيوم على العنب المزروع على الطرق في فرنسا ولاحظ Millardet أن هذا العنب لا تهاجمه الفطريات فشاع استخدام الخليط لهذا الغرض.

وقد تسبب استخدام المركبات الغير عضوية مثل الكبريت ومشتقات الزرنيخ في مشاكل بيئية و لذلك استبدلت الآن بالمركبات العضوية و ربما كان أول هذه المركبات هي داى ثيوكاربمات و من مركباتة التجارية الزينب و مانيب .

إضافات الطعام

Food Additives

مقدمة:

يقصد بالعنوان المواد التى تُضاف للطعام نكهة أو رائحة و كذلك الإضافات التى تمنع تحلله و تجعل مظهرة و لونه أكثر قبولاً للمستهلك.

و يضاف إلى ذلك أيضا المركبات المعدنية و الفيتامينات و الأحماض الأمينية التى تضاف للطعام بهدف زيادة قيمته الغذائية.

أولاً مكسبات الرائحة و الطعم:-

حقيقة أن اللحم و السمك و اللبن و الحبوب cereals عديمى الرائحة و ذلك لأنها لا تحتوى على مركبات متطايرة و الرائحة المميزة لهذه الأطعمة تأتى من خلال عمليات التجهيز أو من خلال تأثير البكتيريا.

فخلال طهى اللحوم يتحول بعض من الثايمين (فيتامين ب) إلى مشتقات الثيازول كذلك يتكون الأكسازول من خلال تسخين الأطعمة المحتوية على الحامض الأمينى سرين. كذلك يمكن أن يتكون البيرازين و البيرول و الجداول فى الملحق تبين أهم الحلقات غير المتجانسة و المتكونة خلال تجهيز اللحوم و الأسماك و كذلك طبيعة رائحتها.

أما بالنسبة للفواكه و الخضروات فإنها تحتوى على أعداد هائلة من المواد ذات الرائحة و معظمها تُستخدم بعد استخلاصها لزيادة الرائحة المميزة لبعض الأطعمة. و ربما كان أهم تلك المركبات هى الفانيليا (١) و التى تحضر بواسطة التميوء القلوى للجنسن الذى يعطى كحول coniferyl الذى يتأكسد.

CH_2OH ... $\xrightarrow{Ox.}$ ... CHO

OMe, OH → OMe, OH

كحول coniferyl

كذلك فإن أهم مصدر لرائحة الليمون هو السيترال فإنه يحصل عليه بواسطة التقطير بالبخار لزيت الليمون.

أما النعناع فإنه يحصل عليه الآن من الميتاكريزول و هو مادة تنتج من تقطير البترول (petrochemical) طبقا للمعادلة التالية:

alkylation

H_2

OH OH OH

menthol

النعناع

و هناك العديد من مكسبات الرائحة المصنعة جدول ٤ و عادة ما يخلط الخبراء بعض مكسبات الرائحة و الطعم سويا ليحصل على الطعم و الرائحة ومن هنا تختلف تحضيره عن تحضيره أخرى. ويعتبر أحادى صوديوم جلتامات ذات مكانة خاصة MSG فقد فصلت هذه المادة عام ١٨٦٦ و فى عام ١٩٠٨ أثبت تركيبها و استخدمت و مازالت تستخدم على نطاق واسع فى الطعام اليابانى و قد بلغ الاستهلاك العالمى منها عام ١٩٧٨ ٢٠٠,٠٠٠ طن. و من المهم أن نشير هنا إلى أن استخدام كميات كبيرة من هذه المادة بواسطة ذوى الضغط العالى يُسبب ما يدعى بمرض المطعم الصينى (Chinese restaurant syndrome) و هى أعراض تصاحبها الدوخة و الصداع و تيبس المفاصل و تزول بعد بعض الوقت.

و هناك المحليات و هى بدائل السكر و لها أهمية لمتبعى الأنظمة الغذائية و مرضى السكر و من أهمها السكارين و رغم ما يشاع عن أنه مسرطن فإن ذلك يحدث فقط فى حيوانات التجارب و التى تتغذى على أطعمة تحتوى على ٧% سكارين و هو أمر غير قابل للحدوث مع البشر و لذا فقد سمح الكونجرس الأمريكى من خلال قانون خاص باستمرار استخدام السكارين و هناك العديد من بدائل السكر الأخرى مثل مشتقات النيتروأنيلين و هى أكثر قدرة على التحلية من السكارين و لكن لها آثارها الصحية الضارة و لذلك لا تستخدم تقريبا و ذات الشئ ينطبق على الديولين و هو أيضا قل استخدامه للأضرار المحتملة و طعمه أقرب للسكروز من السكارين و لذا فقد كان السكارين يخلط به لإعطائه الطعم الطبيعى للمأكولات.

و هناك أيضا الببتيد

L-aspartyl-L-phenylalanine methyl ester

L-Asp-L-PheOMe

NutraSweet

و قد تم التصريح به للاستخدام فى شمال أمريكا غير أنه قد يكون مناسب للأطعمة التى تحلى و تستهلك فورا مثل القهوة و الشاى و لكن إذا استخدم فى أطعمة تحفظ بعض الوقت فإنه يفقد حلاوته و ذلك لتحوله إلى مشتق ببرازين.

<u>مكسبات اللون:</u>

هناك العديد من الألوان الطبيعية مثل الكاروتينات و الكراميل و هناك أيضا العديد من الصبغات المصنعة المسموح باستخدامها إلا أن العديد منها قد ثبت فيما بعد أنه مسرطن.

<u>الأحماض:-</u>

تستخدم لإعطاء الطعم و كمضادات للبكتيريا و لذلك تستخدم على نطاق واسع لحفظ الطعام مع الملح و يستخدم أيضا فى صورة أملاحة فى حفظ الكاتشب و المايونيز.

و تستخدم مشتقات حامض الخليك مثل حامض البروبيونيك $CH_3CH_2CO_2H$ كمادة حافظة كما يستخدم ملحه الكالسيومى فى صناعة الجبن و يستخدم حامض البيوتيريك $CH_3CH_2CH_2CO_2H$ كمادة مكسبه للطعم بينما يستخدم حامض السكسينيك كمادة مستحلبة فى صناعة المخبوزات أما حامض الماليك فيستخدم فى صناعة المربى أما حامض الطرطريك و الذى يحضر بأكسدة أنهيدريد حامض الماليك فى عصير الفواكه.

H_2O_2 → HO–CH(COOH)–CH(COOH)–OH

حامض الطرطريك

و تستخدم السترات فى المعلبات، أما حامض البنزويك فهو يستخدم فى صورة ملحه القلوى كمادة حافظة.

<u>مضادات البكتيريا و المضادات الحيوية:-</u>

بالإضافة إلى الأحماض فهناك مضادات بكتيرية أخرى تستخدم مثل أملاح السلفيت و الاثيلين أوكسيد.

و رغم أن استخدام المضادات الحيوية يثير بعض القلق من احتمال أن تتحور البكتيريا لتصبح مقاومة لفعل هذه المضادات غير أن *streptococcus lactis* تنتج مركب عديد الببتيد ذا نشاط كمضاد حيوى يستخدم فى تعقيم sterilizing الجبن و اللبن المخفوض.

و هناك المضاد الحيوى pimaricine فيستخدم لمنع تكاثر البكتيريا على السوسيس و لحفظ الموز و البرتقال و الليمون فإنها تطلى بمادة محتوية على ثيازوليل بنز أيميدازول و هى مضاد حيوى فعال.

الأصباغ

منذ ما قبل التاريخ تعلق الإنسان بالألوان فقد زين رجال الكهوف الأخيرة برسوم ملونة بالحيوانات وزين المصريون القدماء جدران معابدهم بالعديد من الرسوم الملونة بعض من ألوانها مازالت باقية تتحدى الزمن ومرورا بالإغريق والرومان والإمبراطوريات العربية - العثمانية - البريطانية وحتى يومنا هذا ظل اللون و الألوان على اتصال دقيق بالحياة.

وحتى القرن التاسع عشر كانت جميع الصبغات تستخلص من مواد طبيعة ومعظمها ذات أصل نباتي أو مستخلصة من الحشرات وخلال آلاف السنين لم يتجاوز عدد الصبغات ذات الخواص الجيدة من مصادر طبيعة الدستة أو أكثر قليلا أما في يومنا هذا فإن عدد الصبغات المصنعة يتجاوز الأربعة آلاف صبغة.

الصبغات المصنعة

بدأ W. H. Perkin من خلال عمله مع Hoffmann ثورة صناعة الصباغة ولذلك قصة طريفة حيث أن بركين كان في الواقع يدرس طريقة لتحضير الكينين (١) و ذلك من خلال أكسدة آلليل توليدين (٢).

$$2C_{10}H_{13}N \ + \ 3[O] \longrightarrow C_{20}H_{24}N_2O_2 \ + \ H_2O$$

آليل توليدين الكينين

ولو عُلم في هذا الزمان حقيقة تركيب كل من (١) ، (٢) ما حاول أصلا هذا العمل .

HN
CH3
[O]
HO
N
MeO
N

غير أن الأستاذ بركين كان يعمل عام ١٨٥٦ ولم يكن تركيب البنزين قد عرف بعد في هذا الزمان (فقط مائتى عام مضت) .

وقد اختبر بركن نظريته ووجد أن عملية الأكسدة تُنتج مسحوق بني لا يحوى أي كينين وحول الأستاذ بركن نشاطه بعد ذلك إلى أبسط الأمينات الأروماتية وهو الأنيلين ليحدد ما إذا كان تفاعل الأكسدة المشار إليه أعلاه تفاعلا عاما. ولم تكن النتيجة مرضيه غير أنه عندما غلى ناتج التفاعل مع الكحول الإيثيلي حصل على محلول بنفسجي ترسبت منه بلورات بنفسجية و هنا تصور

الأستاذ بركن أن هذه البلورات من الممكن استخدامها كصيغة اسماها الماوفين أي البنفسجي وأرسل عينه منها إلى Pullar's dye house في استكلندا وأصدر الصباغين تقريرا يعتقد أن هذه الصيغة أفضل في الثبات من مثيلاتها الطبيعية على الحرير.

وقد كان بركن -ربما محظوظ- فهو لم يعمل فقط على نظريا خاطئة بل أن حصوله على الماوفين تطلب وجود كمية كبيرة من التوليدين في الأنيلين الذي استخدمه (أنظر المعادلة) .

NH_2 + NH_2 Me [O] → Me H_2N N NHPh Me N Me

ولم يكن للحظ دور فيما فعله بركن بعد ذلك فقد أنتج الماوفين على مستوى صناعى محضرا الأنيلين بطريقة هوفمان ومطورا تقنية التحضير بهذه الطريقة وبدأ بمساعدة عائلته تجارة الماوفين ولذا فإنه يمكن بحق اعتباره مؤسس صناعة الصبغات. وقد أبتدع أيضا طريقة لصباغة الصوف بالماوفين وقد أثار نجاح بركن العديد من علماء الكيمياء التحضيرية في وقتة وتم خلال القرن التاسع عشر إكتشاف معظم أنواع الصبغات المستخدمة الآن وقد مثل اكتشاف الألياف الصناعية في الفترة ١٩٠٠ - ١٩٣٠ تحديا جديدا لعلم الصبغات المصنعة.

وقد أكتشفت الصبغات reactive عام ١٩٥٤ بواسطة ستيفن محدثا أنقلابات فى طريقة صباغة الأقطان

وقد كان لإرتفاع أسعار البترول في السبعينات أثر كبير على إرتفاع أسعار المواد الخام اللازمة لصناعة الأصباغ مما استوجب البحث عن صبغات قليلة التكلفة وذلك بتحسين عمليات التصنيع واستبدال الصبغات ذات الألوان الباهتة بصبغات ذات ألوان أكثر تركيزا ، وهناك بحث نشيط في الاستخدامات عالية التقنية للصبغات وسوف نتحدث لاحقا عن هذه الاستخدامات غير أننا الآن سوف نعرض بعض الاعتبارات الاقتصادية ثم نعرض بعد ذلك أهم أنواع الصبغات من خلال التركيبات وطريقة الصباغة حيث أن استهلاك الصبغات (بالوزن) ما زال جزى كبير منه موجه لصباغة النسيج فإننا يجب أن تشير إلى أن الإنتاج العالمي من الأقمشة بأنواعها المختلفة عام ١٩٩٠ وصل إلى ٣٥ مليون طن و الجزى الأكبر من هذا الوزن موجهة لأقمشة القطن والبولي إستر.

أما وزن الإنتاج العالمي من الصبغات فهو لا يتجاوز المليون طن وذلك أن طنا واحد من الصبغة يكفي لصبغ ١٦٦٥٠ سيارة أو ٤٢,٠٠٠ بدلة رجالي .

وما زالت أوربا تنتج حوالى ٥٠ % من الإنتاج العالمي للصبغات ومركز أساسا في ألمانيا- (BASF, Bayer, HOschst) المملكة المتحدة ICI – وسويسرا (Ciba-Gicgy-Sandoz) والجدول ٢ يبين حجم الإنتاج عامى ١٩٧٤ و ١٩٩٠ .

حجم إنتاج أوربا الغربية من الصبغات عامى ١٩٧٤ و ١٩٩٠

البلد المُنتج	الشـــــركة المصنعة	الإنتاج (tonnes x 10^3)	القيمة (US$ x 10^6)
ألماني الغربية	Bayer BASF Hoechst	148 (176)	796 (1936)
المملكة المتحدة	ICI	54 (60)	268 (612)
سويسرا	Ciba-Geigy Sansdoz	30 (35)	370 (735)
فرنسا		31 (34)	147 (350)
إيطاليا		15 (17)	62 (136)
أسبانيا		15 (18)	42(108)
بلجيكا		6 (7)	23 (52)
الباقى		1 (34)	4 (22)
المجموع		300 (350	1892 (3981)

حجم إنتاج الولايات المتحدة و اليابان من الصبغات عامي ١٩٨٠ و ١٩٩٠

Class	Japan	USA
Acid	2300 (2400)	11600 (12000)
Basic	5000 (4500)	6600 (6300)
Direct	3200 (3300)	14000 (14000)
Disperse	13600 (15500)	21000 (5000)
Reactive	4700 (6000)	2600 (18500)
Fluorescent brightener	7500 (77500)	17000 (160)
Mordant	1500 (1200)	200 (4900)
Solvent	3000 (2400)	4800 (8500)
Vat	2400 (3100)	18000 (18500)
Other (azoic, sulphur, food, etc.	8200 (2500)	15200 (16000)
Total dyes	51400 (54750)	111000 (119760)
Organic pigments	21000 (23000)	31000 (32000)
Total dyes and pigments	72400 (77750)	14200 (157760)

وقد شهدت الحقبة الأخيرة تحولا في نشاط الشركات العملاقة لتركز أكثر على صناعة الأدوية والمنتجات الحياتية مما حول كثيرا الصورة العامة للإنتاج (جدول ٣).

البلد	Original company	Current company
ألمانيا	Bayer Hoechst → BASF	Dystar
	(textile dyes) ← Zeneca → BASF	
المملكة المتحدة	ICI → Zeneca →	Avecia
سويسرا	Sandoz (+ Hoechst Specialty Chemicals) →	Clariant
	Ciba Geigy →	Ciba Specialty Chemicals

كما يبين جدول (٤) إنتاج ما في العالم من الصبغات وتجدر الإشارة هنا أن كثير من الشركات الأوربية قد حولت نشاطها إلى الهند والصين للاقتصاد في التكاليف كذلك فإن كثير منها ينتج فى الولايات المتحدة و تمد الآن الشركات الأوربية دول الاتحاد السوفيتي السابق بالتقنيات كي تتمكن من إنتاج احتياجاتها من الصبغات

Traditional	indigenous	Country
Clariant	Everlight	Taiwan
Ciba Specialty Chemicals	Lucky Gold Star	Korea
Dystar	Daekwang	Korea
Avecia	Atul	India
	Crompton & Knowles	USA
	Milliken	USA
	Mitsubishi	Japan
	Sumitomo	Japan
	Nippon Kayaku	Japan
	Hodogaya	Japan
	Orient	Japan

تقسيم الصبغات طبقا للتركيب الكيميائي

كي تمتص الصبغات اللون فإنها لابد أن تحتوى على مجموعة بها رابطة مزدوجة

$$X = Y$$

يقال عنها chromofor ولذا يمكن تقسيم الصبغات طبقا لطبيعة هذه المجموعة غير المشبعة .

١- صبغات الأزو : تلك المحتوية على مجموعة R-N=NR.

٢- صبغات الأنثراكيبنون : تحتوى على

٣- صبغات الفثالوسيانين

Pthalocyanine

٤- صبغات النيلية :

٥- بنزو ثنائى فيوران .

٦- أو كسازين

٧- صبغات الكبريت .

٨- صبغات النيترو النيتروزو : تحتوى على مجموعتى NO_2 and NO

أما تقسيم الصبغات من حيث التطبيق فتنقسم إلى :

١- صبغات حامضية : لصباغة الصوف والنيلون وهي أنيونية وتتم الصباغة في محلول حامضى وهي إما صبغات أزو أو أنثراكينون

٢- صبغات قاعدية : هي كاتيونية وذات لون براق وعالية التركيز فى اللون غير أنها غير ثابتة على القطن والورق وتستخدم لصباغة البولي أكريلونيتريل وذات ثبات جيد على هذا النسيج .

٣- صبغات مباشرة : جميعها أنيونية وتنجذب إلى السليلوز وتتم الصباغة من حمام مائى يحتوى على مادة متأينة وبعضها تستخدم لصباغة الورق والجلود .

٤- صبغات معلقة : هي صبغات لا تحتوي على مجموعات دالة مذيبة غير أنها لها ذوبانية قليلة في الماء وعند طحنها مع الماء فإنها تصبح الاسيتات. وقد طورت لصباغة البولي استرات مما قد يستدعى استخدام الضغط والمواد المتمددة (swelling) وحرارة عالية وهي أساس صبغات الأزو والأنثراكينون و بنزو داي فيوران

٥- pigments : هي مواد ملونه لا يتغير تركيبها عند استخدامها في التلوين والعضوي المحضر منها لا يذوب في الماء أو المذيبات العضوية وتستخدم في صناعة الدهانات وتلوين البلاستيكات .

٦- الصبغات النشيطة : هي تلك الصبغات التى تحتوى على مجموعة دالة يمكنها أن تتفاعل مع مجموعة هيدروكسى – أمين – أميد – ثيول فى النسيج ولذا تزيد من ثباتها عند الغسيل

٧- صبغات المذيبات : تلك هي الصبغات التي تذوب في المذيبات العضوية ولها استخدامات شبيهه في مجالات تطبيق الصبغات للمشتقات الحديثة .

٨- صبغات الفات : هي صبغات تصبح قابلة للذوبان في الماء عند اختزالها بواسطة ثنائي ثيونيت الصوديوم في وجود هيدروكسيد الصوديوم وتسترجع لونها عند التعرض للضوء أو الأكسدة بواسطة عامل مؤكسد وهناك استخدامات أخري أقل أهمية مثل صبغات الطعام – صبغات العقاقير صبغات مستحضرات التجميل

استخدامات الصبغات في التقنيات العالية الحديثة

رغم أن الحجم الأكبر من الصبغات يستخدم في التطبيقات التقليدية مثل صباغة الأقمشة تلوين الراتنجات إلا أن العشرون عاماً الماضية قد شهدت استخدامات مستحدثة للصبغات وذلك تطبيقا لتفاعلها وإمتصاصها للإشعاعات الكهرومغناطيسية

وهذه الصبغات تدعى Functional dyes تمتص الموجات الكهرومغنطيسية فى الطول الموجى من ٣٠٠-٤٠٠ نانوميتر أما الفوق بنفسجى القريب من ٤٠٠-٧٠٠ نانوميتر أى الضوء المرئى أو من ٧٠٠-١٥٠٠ نانوميتر أو الأشعة فوق الحمراء القريبة.

وينتج عن امتصاصها لهذه الاشعاعات محدثة ظواهر وجدت طريقها للتطبيق في مجالات عالية التقنية .

Fluresence : هنا تفقد الصبغة الطاقة التي امتصتها على صورة ضوء على خلاف المعتاد من فقدها على صورة حرارة أو استخدمها في إحداث تفاعلات كيميائية وهنا نشير إلى أن الطاقة الممتصة تستخدم لرفع زوج الكترونات إلى مدار أعلى في الطاقة ولابد مراعاة لقوانين الطبيعة أن يظل هذا الزوج محتفظاً بذات الـ spin عند حركته.

وهناك عملية أقل شيوعا تحول فيها الجزيئات الطاقة التي امتصتها أو جزء منها إلى ضوء عن طريق ما يسمي (Phosphorosence) وهنا يفقد الجزء المستثار طاقة حالته المستثارة غير متزاوجة الإلكترون (triplet state) إلى الحالة الأصلية وهي حالة متزاوجة الالكترون (singlet state) وهذه العملية غير مسموح بها بقواعد علم الفيزياء .

وهناك أحوال أخري تستغل فيها الجزيئات الطاقة التي امتصتها لعمل تفاعلات كميائية فهناك بعض الصبغيات غير الملونة في الظل تتحول بفعل الطاقة التى امتصتها إلى مواد ملونه والعكس بالعكس و يقال عنها (Photochromic) أي تعود فى الظل مع الحرارة إلى حالة عديم اللون وقد وجدت هذه الظاهرة التطبيق في نظارات الشمس.

وهناك صبغات توصل التيار الكهربائي عند تعرضها للضوء وهي ما يقال عليها (Photoconductors) وهذه الصبغات هي أساس عملية الطباعة بالليزر. وهناك من الصبغات ما تمتص اشعاع الليزر عند طول موجى معين ثم تطلقه في طول موجي أخر وهي ما يقال عنها صبغيات الليزر و هناك من الصبغات ما تمتص إشعاع الليزر عند طول موجى معين ثم تطلقه فى طول موجى أخر و هي ما يقال عنها صبغات الليزر Laser dyes .

وقد تحول الصبغات الطاقة التي امتصها إلى حرارة و هي أساس عملية الكتابة على قرص الكمبيوتر و أخيرا هناك العديد من الصبغات تحول لونها بتغير الرقم الهيدروجيني أو فى وجود بعض الأملاح و هى تسمى indicators وسوف نعرض بصورة مختصرة الفكرة وراء هذه التقنيات وبعض الأصباغ المستخدمة في هذه التقنيات .

١ - Photochromic dyes : مثل المركب (١) الذي يتحول إلى (٢) الملون في الضوء و عند العودة للظل فإنا يعود ثانية إلى لونه الأصلي و هذه المركب بالتحديد غير مفيد في التطبيق ذلك إنه يتحول إلى (٣) بالأكسدة ولذا طور التركيب إلى مركب (٤) الذي يتحول إلى (٥) و هذا الأخير لا

يتأكسد ولهذا يعود في الظل إلى حالة (٤) وتتكرر العملية مئات المرات مما يسمح بإستخدام مثل هذه المركب في ذاكرة الكمبيوتر أو نظارات الشمس التي تصبح داكنة في الشمس وعديمة اللون في الظل

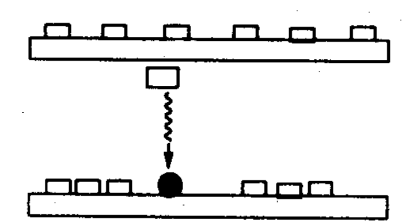
hv ، $-H_2$

عديم اللون ١ ملون ٢ ٣

٤ ٥

٢- Photoconducting dyes : هذه تستخدم للطباعة بالليزر ففي عملية الطباعة هذه تم على ستة مراحل

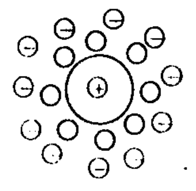
١- الشحن : تشحن الأسطوانة بتيار حوالي ٧٠٠ فولت. وكما يتضح من الإسم فإن الصبغات الموصلة هي موصلة فى وجود كهرباء غير موصلة في غير وجوده الشحن



٢- الكتابة

في هذه المرحلة يكتب شعاع الليزر على الأسطوانة وشعاع الليزر المستخدم هو عادة شعاع gallium-aluminum-arsenide ذا طول موجي ٨٣٠ - ٧٨٠ ويؤثر شحنة على الأجزاء التى تتعرض له منتجة صورة كهرو مغناطيسية .

٣- المظهر :



المظهر هو أسود سالب الشحنة لذا يتنافر مع السطح السالب الشحنة وينجذب فقط إلى الأجزاء التي كُتب عليها بالليزر

٤- المرحلة الرابعة هي عملية نقل الكتابة من drum إلى الورق من مما يعرف thermal transfer ولذا فإن الورقة عادة تخرج ساخنة من الطباعة. والخطوات الباقية هي خطوات تثبت الطباعة وتنظيف الـ drum لطبعة الثانية. وهناك العديد من organic pigments تستخدم في عملية توليد الشحنة مثل

الكتابة على قرص الكمبيوتر

الجزء الفعال في القرص هو طبقة رقيقة من مادة بلاستكية مذاب فيها صبغة ماصة للأشعة تحت الحمراء. ويسلط في الكتابة على القرص شعاع ليزر ٧٨٠ – ٨٣٠ نانوميتر وتمتص طاقته الصبغة وتحولها إلى حرارة تصل إلى ما بين ٣٠٠ – ٤٠٠ درجة مما يحدث خدوش على سطح القرص و عند القراء يسلط على السطح شعاع ليزر اخر أقل قوة ينعكس من السطح المستوى بصورة مختلفة عن انعكاسه من السطح المخدوش مما يمكن من قراء المادة المكتوبة. والصبغة (٢) والتي يحصل عليها في الصيغة (١) هي أحد الصبغات المستخدمة في هذه العملية

$$CuPc(Cl)_{15/16} \xrightarrow{C_6H_5S^{\ominus}} CuPc(C_6H_5S)_{15/16}$$

الطباعة بالذر الحراري :

هي تقنية جديدة توضع فيها الصبغة في شريط من البولي استر أحد أسطحة مصمط والأخر يحتوى على طبقة من ثلاث ألوان رئيسية هي الأصفر-الماجنتا و السيان ويسخن الشريط بواسطة الرأس الحراري عند درجة حرارة حوالى ٢٠٠ مئوية فتنتقل الصبغة من الشريط إلى المستقبل و هو أيضا من مادة بلاستيكية وتذوب الصبغة على سطحة وذلك أن هذه التقنية تتطلب صبغات قابلة للذوبان في المواد العضوية ، وحسب مدة التسخين (بضع ملى ثانيه) تكون كمية الصبغة التي يتم ذرها. وفي الطباعة بالذر بالليزر يصبح شعاع الليزر هو مصدر الحرارة . ولهذه الصبغات مواصفات خاصة إذ يجب أن تكون ثابتة حراريا كي تتحمل الحرارة العالية خاصة في تنقية رشاش الحبر وحيث أن الكمية المستخدمة ضئيلة فلا بد أن تكون أيضا ذات امتصاصية عالية عند الطول الموجي المحدد لها وبدون روتوش كما يجب أن لا تكون سامة أو مسرطنة وهذه التقنية تستخدم في digital photography وهي صناعة لها سوق واسعة. والصبغات المستخدمة كما اشرنا لها مواصفات خاصة وفى الملحق بعض منها :-

هناك العديد من الاستخدامات عالية التقنية الأخرى للأصباغ مثل صبغات الكهروكرميك electrochromic وهى مواد يتغير لونها عند مرور التيار الكهربائي وتستخدم في مرآة السيارات الفاخرة للرؤيا الليلية وهى أساسا viologens مشابها في التركيب لمبيد الحشائش الشائع المسمي باراكويت paraquat وهى في صيغتها ثنائية من عديمة اللون وتتحول إلى اللون البنفسجي عند إختزالها بإمرار التيار الكهربي ثم تتأكسد تأثيرا إلى عديم اللون عند قطع التيار الكهربي

$$R-C_5H_4N^{\oplus}-C_5H_4N^{\oplus}-R \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} R-N(C_5H_4)=(C_5H_4)N^{\cdot +}-R$$

و هناك صبغات الليزر وميزنها أنها تمكن من إطلاق أشعاع ليز في أطوال موجبة بين ٤٠٠ إلى ١٠٠٠ نانوميتر نبين تركيب صبغة الكومارين

وهناك العديد من الأصباغ في مجالات الطب الحيوية Biomedical فتستخدم الكريستال البنفسجي في صبغ البكتريا وصبغة الأزو prontosil rubrun هى أول مادة استخدمت لإنتاج عقاقير السلفا عند اختزالها فى الجسم.

وهناك علاج للسرطان بواسطة ما يسمي العلاج الضوني photodynamic therapy

حيث يعطى المريض صبغة (أنظر الرسم) ثم يبقى في الظلام لمدة ثمانية وأربعون ساعة تتركز خلالها هذه الصبغات فى الخلايا السرطانية ثم يعرض بعد ذلك لإشعاع ليزر وهنا تمتص الصبغة شعاع الليزر وتستخدم الطاقة في synsitizing الخلايا السرطانية مطلقه أكسيجين نشيط يدمر الخلايا .

الأحبار

الأحبار هي مواد ملونة عادة في صورة سائلة تستخدم للكتابة أو الطباعة وقادرة على تلوين سطوح الأوراق والأقمشة ، البلاستيك، المعادن و الزجاج.

ولابد من أن تكون قابله للجفاف بسرعة معتدلة وأن تُمتص على السطح بسمك مناسب وأن تكون مقاومة للضوء وبعضها يجب أن يكون أيضا ثابت و لا يزول مع الغسيل وبعضها الأخر مطلوب أن يكون سهل الإزالة بالماء. وتستخدم عادة pigments عضوية أو غير عضوية وفى الملحق تركيب ولون بعض منها

ثانيا الأحبار المذابة Solvent dyes : و من أمثلتها أحمر رقم ١٢٧١٥

الفصل السابع

البترول وتكرير البترول

تركيب البترول وخواصه الطبيعية تعتمد على مصدره ويتراوح لونه بين الأخضر إلى البني أو أسود والبترول هو خليط غير متجانس من سوائل ومواد صلبه و غازات بعض منها ذائب في البعض الأخر ويحتوى في كثير من الأحيان على الماء الذي قد يكون فى بعض الأحيان ٨٠- ٩٠ % من زيت البترول.

و في الملحق بعض المركبات الموجودة في الخليط المكون للبترول .

كيف تكون البترول

يعتقد أن البترول نتج من تسرب أجساد الحيوانات والنباتات البحرية الميتة في أعماق البحار إلى الصخور في داخل الأرض وعند تعرضها للضغط في وجود بخار الماء المضغوط والطفلة كمادة مساعدة فأنها تحللت إلى هذا الخليط الزيتي اللزج و ظلت تتغلغل في باطن التربة حتى وصلت إلى مناطق مصمطة كونت مصائدها وعند تسرب بعض هذه السوائل من المصايد إلى السطح ومع فعل بعض البكتريا فإن البترول السطحى ظهر وهو ما تم أولا إستخدامة.

فقد استخدم حقل pitchlack منذ العصور الوسطى في طلاء السفن من الخارج وقد استخدم القطران في البرتا منذ عام ١٧٠٠ بواسطة الهنود To seal their canoes كذلك تم استخدام الزيت السطحي في كل من كندا وفنزويلا .

وربما كان أول بئر تم حفرة بغرض الحصول على المزيد من البترول هو البئر الذي حفر في الفترة ١٧٨٥ إلى ١٨٤٩ pechelbronn في فرنسا ولم يكن الإنتاج إقتصادي من هذه الآبار التي تراوح عمقها بين ٣١ إلى ٧٢ متر . وقد تمكن الكولونيل Edwin H. Drake من حفر بئر فى فنزويلا و حصل على البترول بمعدل ٢٠ برميل يوميا فىعام ١٨٥٩ .

و يعتبر البعض هذا الحدث بداية عصر ابار البترول وإن كان لا يمكن إغفال أنه في ذات الوقت تقريبا تمكن James M. Williams في كندا من إنتاج ٦٨٠ متر مكعب (حوالى ١٥٠,٠٠ جالون) من الزيت من حقل حفره فى جنوب أونتاريو.

تقطير البترول :

للحصول على افضل استفادة من البترول فإن يجري تقطيره في مقطرات خاصة ويفصل من عملية التقطير مخاليط من مواد متقاربة في درجة الغليان وفي الجدول (١) نبين التكوين المعتاد للمواد الناتجة من عملية التقطير

ناتج التقطير	المكوّنات	الإستعمالات
الغازات	C_1-C_5	الغاز المسال
نفط / غازولين	C_6-C_{10}	وقود
نفط أبيض / وقود طائرات	C_{11}-C_{12}	وقود الديزل، وقود نفاذ، زيوت الإضاءة، زيوت وقود خفيف
زيت الغاز الخفيف	C_{13}-C_{17}	وقود الديزل-مواد أولية للبتروكيماويات
زيت الغاز الثقيل	C_{18}-C_{25}	عمليات التكسير لإنتاج البتروكيماويات
زيوت التشحيم	C_{26}-C_{38}	وزيوت الماكينات وزيوت مُعالجَة حرارة، زيتُ الدهونَ، هلام طبي، شموع برافين
البقيّة	$> C_{38}$	عوازل للأسقف والطلاء و غيره

وفي الجدول ٢ نبين استخدامات كل من الغازات والسوائل الناتجة من عملية التقطير

المكوّن	الإستعمالات	المنتجات الأولية لصناعة البيتروكيماويات	النواتج الثانوية
الميثان	الغاز الطبيعي، تدفئة	الهيدروجين	ميثانول- أمونيا
الإيثان	الغاز الطبيعي، تدفئة	الإيثيلين	إيثانول- بولى ايثيلين- ستايرين- ايثيلين جليكول
البروبان	الغاز المعبأ	بروبيلين	بولى بروبايلين- بولى بروبايلين جليكول
البوتان	الغاز المعبأ	بيوتادايين	مطاط صناعى النيلون
البنتان	الجازولين الطبيعي	١، ٢-بنتين – سايكلو بنتان	أميل الكحول ثانوى

والطلب الأكبر على البترول ما زال للإستخدام كوقود ويلزم لذلك إجراء بعض العمليات الكيميائية لتعديل التركيب ويمثل البترول المستخدم في الوقود حوالي ٩٠ ــ٩٤ % من البترول المنتج اما الـ ٥ % الباقية تستخدم لإنتاج البتروكيماويات وفي الجدول رقم ٣ نذكر الثلاثون ٣٠ مادة كيميائية الأكبر إنتاج في الولايات المتحدة وكندا في عام ١٩٩٥ ومنها ٢١ مادة تعتبر كيماويات بترولية وإذا ما أعتبر حامض الكبريتيك الذي ينتج في كندا أيضا من الكبريت الناتج من عملية تحلية الجازولين فإن حجم إنتاج البتروكيماويات يفوق حجم أي منتجات كيميائية من ذات اصل غير بترولي.

رتبة الولايات المتحدة الأمريكية ١٩٩٥	بترو كيماويات	المنتج	إنتاج (مليون طن) * كندا	أمريكا
١		حامض الكبريتيك	٤,٢٢	٤٣,٢٥
٢		النتروجين		٣٠,٨٦
٣		الأوكسجين		٢٤,٢٦
٤	✓	الإثيلين		٢١,٣٠
٥		الكلس		١٨,٧٠
٦	✓	الأمونيا	٤,٧٦٦	١٦,١٥
٧		حامض الفوسفوريك		١١,٨٨
٨		هيدروكسيد صوديوم		١١,٨٨
٩	✓	بروبيلين		١١,٦٥
١٠		الكلور		١١,٣٨
١١		كربونات صوديوم		١٠,١١
١٢	✓	ميثيل-إيثير-ثلاثى بيوتيل		٧,٩٩
١٣	✓	ثنائى كلوريد الإثيلين		٧,٨٣
١٤	✓	حامض النيتريك	٠,٩٩	٧,٨٢
١٥	✓	نترات أمونيوم	١٠,٣	٧,٢٥
١٦	✓	بنزين	٠,٧٨	٧,٢٤
١٧	✓	يوريا	٣,٣٣	٧,٠٧

١٨	✓	فينيل كلوريد		٦,٧٩
١٩	✓	إيثيل البنزين		٦,٢٠
٢٠	✓	ستايرين		٥,١٧
٢١	✓	ميثانول		٥,١٢
٢٢	✓	ثاني أكسيد الكربون		٤,٩٤
٢٣	✓	إجزيلين		٤,٢٥
٢٤	✓	فورمالدهيد		٣,٦٨
٢٥	✓	حامض التيرفيثاليك		٣,٦١
٢٦	✓	إيثيلين أكسيد		٣,٤٦
٢٧		حامض هيدروكلوريك	٠,١٤	٣,٣٢
٢٨	✓	طولوين	٠,٢٨	٣,٠٥
٢٩	✓	بارا-إجزيلين	٠,٤٣	٢,٨٨
٣٠	✓	كيمين		٢,٥٥
		إجمالى مواد كيماوية غير عضوية (٩)	١٦٥,٦٤	*
		إجمالى مواد كيماوية بترولية (٢١)	١٤٠,٠٠	*

حسبتْ مِنْ بياناتِ المادة الكيمياويةِ ومجلة الهندسة الكيميائية.

*بعْض البياناتِ غير متوفر بسبب إحصائياتِ كندا -تعليمات سريّة

ويجب مراعاة أن الكيماويات البترولية تشمل أيضا مواد غير عضوية مثل الأمونيا وحامض النيتريك و نترات الأمونيوم .

صناعة البتروكيماويات

قبل البترول استخدام الفحم في إنتاج المواد الأولية اللازمة لصناعات الدواء -الصبغات المبيدات. أما الآن فإن معظم هذه المواد الأولية تنتج من البترول .

وفيما يلي بيان بأهم البتروكيماويات وموجز سريع لطريقة التصنيع

المادة	الطريقة	الاستخدام
	$CH_4 + O_2 \xrightarrow{500^\circ C} C + 2H_2O$ يتم حرق الغاز الطبيعى بالطرق العادية فى	تقوية المطاط و طلاء الأفران و هناك صورة خيطية منه

١- الكربون الأسود C

وجود الهواء ينتج $H_2O + CO_2$ فإن الحرق فى وجود قدر محدود من الهواء مع تبريد اللهب فقط عند ٥٠٠ درجة مئوية (لهب الحرق العادى ١٠٠٠- ١٢٠٠) فإن الكربون يتكون و هى تقنية مستخدمة منذ عام ١٨٧٢ و يتم التبريد بواسطة قضبان حديدية مبردة.

و هناك طريق آخر

$$CH_4 \xrightarrow{>870^oC} C + 2H_2$$

تستخدم فى صناعة النا و الكيلو منه حوالى ٢٢٠ دولار.

٢- الكحول الأيزوبروبيلى

$$(H_3C)_2CH-OH$$

هو أول منتج بترولى ينتج على المستوى الصناعى و قد أنجزت العملية أولا معمليا فى عام ١٩٢٠ ثم تم التصنيع بواسطة شركة stander oil عام ١٩٥٢ و مازالت الطريقة هى المستخدمة حتى الآن و هى تعتمد على إمتصاص الغازات الغنية بالبروبلين فى حامض الكبريتيك فتتحول إلى السلفونات التى تتميأ إلى كحول

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2SO_4.H_2O \xrightarrow{85\%} (H_3C)_2CH-SO_3H$$

$$(H_3C)_2CH-SO_3H \xrightarrow{H_2O} (H_3C)_2CH-OH + \underset{20\%}{H_2SO_4}$$

و يعاد تركيز حامض الكبريتيك الناتج بالتبخير.

تحضير الأسيتون و مذيب فى الدهانات و العمليات الكيميائية الأخرى.

المركب	التحضير	الاستخدامات
$H_2C=CH_2$ الأيثيلين	الأيثيلين $H_2C=CH_2$ حضر عام ١٧٩٧ من الإيثانول طبقا للمعادلة $CH_3CH_2OH \xrightarrow[catalyst]{300-400^oC} = + H_2O$ و يحضر حاليا من الإيثان بالتحلل الحرارى بميكانيكية الشق الطليق.	تحضير البولى إيثيلين (٥٠ % من الإنتاج) تحضير الإيثيلين أوكسيد و ثنائى كلوروإيثان H_2C-Cl H_2C-Cl و الإيثيل بنزين CH_2CH_3 و يستهلك حوالى ٣٥ % من الإنتاج و باقى ال ١٥% يستخدم فى أغراض أخرى
البيوتين	يحضر بالتحلل الحرارى للبيتان	يستخدم أساسا فى تحضير $H_3C-O-C(CH_3)_2-CH_3$ و كذلك البيوتادين
البنزين و مشتقاته	يحضر بتقطير البترول و تحويل البارافينات الحلقية إلى بارافينات أروماتية	تحضير الإستايرين و كمذيبات و كمواد أولية لصناعة الأدوية و الأصباغ

و هناك العديد من البتروكيماويات الأقل أهمية و تنتج من نواتج تقطير البترول بعمليات مشابهة لما ذكرنا.

و يجدر بنا هنا أن نعطى نبذه عن صناعة البتروكيماويات و يعود الفضل أساسا لظهور صناعة البتروكيماويات إلى ملاحظه الأستاذ بنيامين سليمان Benjamin Siliman من جامعة بال الذى لاحظ عام ١٨٥٥ أنه عند تقطير البترول فإن بعض مكوناته تتكسر إلى مركبات أصغر و أن هذه الأخيرة قد يكون لها فائدة اقتصادية و سجلت لذلك براءات اختراع بدءا من عام ١٨٦٠ غير أنه فقط فى عام ١٩١٢ منح وليم بارتون William Barton فى عام ١٩١٢ براءة اختراع أثناء عملة فى شركة Standard oil of Canada على طريقة عملية لإجراء عمليات تكسير البترول الحرارى و تم بناء مصنع لذلك فى العام التالى إلا أن بقايا عملية التكسير كانت تسبب مشكلة حقيقية و تم أخيرا استبدال عملية التكسير الحرارى بعملية التكسير فى وجود البخار لحل المشكلة. و قد أنتج كل من التكسير الحرارى و التكسير البخارى الأوليفينات و هى مركبات كربونية تحتوى على رابطة مزدوجة و لذا فهى نشيطة كيميائيا و قد كانت شركة يونيون كاربيد فى عام ١٩٢٠ و شركة إستاندر أويل نيوجيرسى أول من أجرى أبحاث على استخدام الأوليفينات ناتج التكسير الحرارى و التكسير البخارى فى إنتاج البتروكيماويات. و أول مادة بتروكيماويات هى الأيزوبروبانول أنتج عام ١٩٢٠ بواسطة شركة إستاندر أويل نيوجيرسى و كان استخدامة الأساسى لتحضير الأسيتون بالأكسدة.

$$\text{CH}_2\!=\!\text{CHCH}_3 \xrightarrow{H_2O} \text{(CH}_3)_2\text{CH–OH} \xrightarrow{[O]} \text{(CH}_3)_2\text{C=O}$$

و هذا الأخير كان مطلوب فى أثناء الحرب العالمية الأولى لاستخدامه فى صناعة المتفجرات.

و توالت الأبحاث بعد ذلك للإستخدام الأوليفينات ناتج التكسير الحرارى و التكسير البخارى كبديل للأسيتيلين الذى كان مستخدما كمادة أولية لتحضير الكيماويات الأساسية التى نعتمد عليها فى إنتاج البوليمرات و فى عام ١٩٧٠ تم تماما استبدال الأسيتيلين كمادة أولية و رفع من قائمة الخمسون مادة كيميائية الأكثر مبيعا فى الولايات المتحدة الأمريكية . و نود أن ننوه هنا أن عزوف الصناعة عن استخدام الأسيتيلين و التحول إلى صناعة البتروكيماويات من اللايثلين كانت بدافع الأمن الصناعى حيث أن الأسيتيلين متفجر و حدوث عدة حوادث أثناء العمل به. كذلك فإن تكلفة إنتاجه تشتمل تفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء و هو مكلف بالمقارنة مع تكلفة الأوليفينات من البترول فهى لأقل سعرا و هكذا تتطور الصناعة لأمان أكثر و قدرة تنافسية أعلى.

البلمرات

Polymers or macromolecules

البلمر كلمة مشتقه من اليونانية poly & meros وتعنى العديد والجزء على التوالي والبلمرات نفسها عبارة عن جزيئات من سلاسل طويلة و كل سلسلة منها مكونة من عديد من الحلقات وقد تكون متشابهة أو مختلفة .ويمكن وضع تخيل لهذه السلسلة حتى يقترب المعنى . تصور قطاراً مكون من عدة عربات كل واحدة فيها مربوطه بالثانية بواسطة رابطة حديدية والقطار هذا له اتجاه يحدده قاطره الشد وبالتالي له مؤخرة واتجاه. إذا اعتبرنا ان القاطرة هي رأس القطار .

التشابه مع سلسلة البلمرات أن ساسلة البلمر أيضا مكونة من حلقات ولكنها في حالة البلمر تكون أكثر كثيراً من القطار. طول السلسلة قد يصل إلى آلاف من الوحدات وهذه الوحدات مربوطة سوياً بروابط كيميائية تسمى الرابطة التساهمية covalent bond. و لكن هناك اختلاف أخر ألا و هو أن سلاسل البلمرات لا تكون مستقيمة كما القطار. بل هى دائما ملتفة و متداخلة و ملفوفة على بعضها. و يستعمل الكيميائيون تعبير $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ أنها المسافة بين نهايات السلسلة (البداية – حتى النهاية) و القوس دلاله على أن هذه القيمة هى متوسط هذه المسافة على مدى الزمن. فطبعا هذه متغيرة نتيجة الحركة الدائمة للجزيئات. و قد استطاع العلماء إيجاد قيمة هذه المسافة بدلالة عدد الوحدات الموجودة فى السلسلة و طول كل وحدة. فمثلا لو أخذنا مثال بسيط لبولى إيثلين مكون من عشرة آلاف و حدة من الإيثلين يكون المفروض أن طول هذه السلسلة – ١٠,٠٠٠ x ٠,١٥٤ = ١٥٤٠ نانوميتر.

$$\left(-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{C}}- \right)$$

و ٠,١٥٤نانوميتر هو طول الرابطة التساهمية (C-C) و لكن حسابات العلماء توصلت إلى ان $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ = (١٠,٠٠٠)$^{1/2}$ x ٠,١٥٤ = ١٥,٤ نانوميتر . و مع إدخال عوامل كثيرة فى الحسابات تصل هذه القيمة إلى ٣٠-٤٠ نانوميتر .

و هناك عدة تقاسيم لعلم البلمرات منها على سبيل المثال تقسيمها الى بلمرات طبيعية موجودة وتسمى Natural polymers واحيانا أخرى تسمى بلمرات حيوية Biopolymers وقسم اخر هو البلمرات التي قام الانسان بصنعها وتسمى

Synthetic polymers or Man made polymers

أنظر حولك سوف تكتشف للوهله الأولي أنا نعيش عصر البلمرات

البلمرات الطبيعية التي قامت الطبيعة بصنعها بمنتهي الدقة والتي عرفها الانسان منذ آلاف السنين ولو انه لم يفطن إلى تركيبها الكيميائي إلا في القرن العشرين.

فمثلا عرف البروتين كمصدر للطاقة وللأحماض الأمينية عرف كيف يصبغ ويستغل الألياف البروتينية مثل الحرير التي تنتجه بعض الحشرات كدودة القز والعنكبوتات والصوف .

البلمرات المبنية على الكربوهيدرات أو عديد السكريات

Carbohydrates & polysaccharides

مثل القطن والكتان وغيرها واستعمل النشا والأرز والقمح في طعامة وقام بتصنيعها إلى اشكال عديدة. وعندما وصل الأوروبيون إلى أمريكا أدهشهم رؤية مواد مطاطة يلعب بها الهنود الحمر ونقلوها معهم إلى العالم القديم وبعد عدة قرون تم اكتشاف المطاط في صورته الحالية .

ولو اعتبرنا ان علم الكيمياء العضوية قد بدأ بتحضير الأمونيا عام ١٨٢٨ بواسطة فُهلر Wöhler وأن أسس هذا العلم قد سار بطيئا من البداية فأن صناعة البلمرات قد بدأت قبل الأسس النظرية له وبدون معرفة كاملة بتركيب وصفات الجزيئات العملاقة هذه. كانت الصناعة مبنية على اساس تجريبي فقط .

فمثلا كان شارلز جوديير أول من بدأ محاولات تحضير المطاط ولقد ولد في ولاية كونيكتيكت Connecticut عام ١٨٠٠م فى مدينة نيوهيفن New haven وتعلق بالمطاط الطبيعي وحاول تحويله إلى مادة لها فائده ولقد اثرت هذه الرغبة القوية على صحته وميزانيته حتى انه قضى عدة مرات في سجن الولاية تسديدا لديونه التي تراكمت عليه ثم طلبت منه الحكومة الأمريكية أن يصنع لها ١٥٠ كيس للبريد من مادة المطاط، بعد صناعتها تركها في غرفة مظلمة باردة و ذهب لعدة أيام لقضاء بعض المهام. و عند عودته و جد أن الأكياس قد التصقت سويا و كونت كتلة و احده كبيرة و بالطبع لم تصلح للمهمة .

وبعد عدة محاولات فاشلة ومزج المطاط بكل ما وقع تحت يدية من مواد أخرى سقطت قطعة من المطاط الممزوج بالكبريت على سطح ساخن فلاحظ على الفور ان المطاط قد تصلب واحترق جزء منه . ولكن لأن الصدفة لا تأتي إلا لمن يستحقها أستغل جوديير هذه الصدفة أو الواقعة في انتاج الكاوتشوك وحصل على براءة اختراع عام ١٨٤٤ على عملية الفلكنة Vulcanization وهي كلمة مشتقة من اللاتينية من إله النار الرومانى Vulcan وهو تفاعل الكبريت مع سلاسل المطاط وربطهم سويا بروابط كبريتية مما يؤدي إلى تكوين ما يسمي شباك بلمر polymer network يتحول المطاط اللزج إلى مادة أكثر صلابة ومقاومة لعدة عوامل

مع الاحتفاظ بليونتها ومقدرتها على الإستطالة عندما تتعرض لقوة شد والرجوع إلى طولها العادى بعدما تزول قوة الشد .

ولقد توفى جوديير عام ١٨٦٠ بعدما تراكمت عليه ديون هائلة

واكتسب المطاط أهمية هائلة بعد ذلك بقليل عندما بداءت صناعة السيارات واكتشف جون دنلوب الأطارات التي تنفخ بالهواء عام ١٨٨٨ ومع أنه كان طبيب بيطري بالمهنة إلا أنه كان يتحلى بحب التجربة ولقد أتاح اختراعة هذا انتشارا اسرع لصناعة السيارات وراحة اكثر في ركوبها.

والأن نبذه قصيره عن بعض البلمرات الطبيعية وبعد هذا سنتحدث عن الخطوط العريضة فيما يتعلق بالبلمرات الصناعية .

سوف نتكلم عن

١) البروتين والحامض النووي Nucleic acid

٢) المطاط الطبيعي ٣) السليلوز والنشا

٤) بلمرات طبيعية أخري

البروتين

هذه البلمرات المكونة من سلاسل من الأحماض الأمينيه polyamino acids تشكل عنصرا أساسيا في المملكة النباتية والحيوانية على السواء وهي كلمة مشتقه من اليونانية "Portesio" أو ما يعنى عظيم الأهمية

وهناك ٢٠ جزء من الأحماض الأمينية ومنهم يتشكل عدد هائل من البروتينات وتتحد الأحماض الأمينيه بواسطة رابطة الببتيد .

$$\left(\begin{array}{ccc} O & H & R \\ \| & | & | \\ -C- & N & -C- \\ & & | \\ & & H \end{array} \right)$$

ويمكن أن يطلق عليهم بولي أميدات أو بولي ببتايدات polyamides or polypeptides

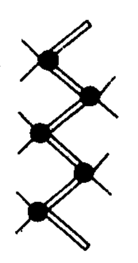
وعادة يفضل علماء البيولوجي استعمال بولي ببتيد خاصة فى حالة البروتينات ذات الأوزان الجزيئيه الصغيرة . وفي كل هذه الأحماض الأمينيه نجد أن ذرة الكربون متحدة بمجموعة الأمين $-NH_2$ ، مجموعة الكربوكسيل COOH- ولهذا تدعى α-amino acids .

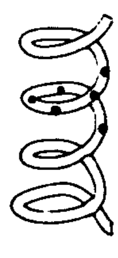
$$R-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH$$

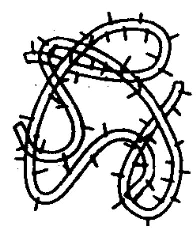
وقد أدي هذا إلى أن كل البروتينات(باستثناء المحتوية على الجليسين) تحتوى على مركز ضوئى

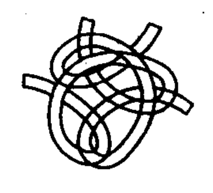
Chiral carbon مما يؤدي بالتالى إلى تكوين أيزومر L & D ولكن البروتين كله مكونة من ، L-amino acids وهي خاصية تتعلق بتوجيه أمواج الضوء عندما تمر في محاليلها وهذا مجال الكيمياء الفراغية الذي لا يلاقي استحسان معظم القراء .

و يتأثر البروتين بشدة بتركيز أيون الهيدروجين في التحاليل و عامة فأن الجزئي متعادل في المياه المقطرة. ولكنه لو وضع في مجال كهربي فهو يتجه نحو أحدي الأقطاب و هذه العملية تستعمل بكثرة في التحاليل وتسمي electrophoresis وكيمياء البروتين شديدة التعقيد ولكن المشكلة تقع في أن الكفاءة البيولوجية للبروتينات العديدة الموجودة فى الجسم تعتمد على عوامل كثيرة في الواقع هناك أربعة عوامل أو متطلبات أولها أنواع الأحماض الأمينية الموجودة في السلسلة وليس فقط نوعها ولكن في طريقة ترتيبها في السلسلة يسمي هذا العامل التركيب الأولي primary structure أما العامل الثانى أو ما يطلق عليه secondary structure فهو يختص بشكل السلسلة بوجه عام الشكل الحلزوني ويوضح الشكل التالي المقصود بهذا









أربعة من مستويات التركيب اللازمة لتحديد البروتين

والشكل الثاني عادة ما يكون حلزونى أو على هيئة مسطح (كما في الحرير)

وتستعمل الطبيعة الشكل الحلزوني المستقيم في عمليات التخزين وإعادة بناء الجزئي ونقل المعلومات كما يحدث في العديد من الدى أن أيه (RNA & DNA) كما أن هذا الشكل يؤدي إلى تكوين ألياف غير مطاطة وقوية ميكانيكا .

ومن الأمثلة الموجودة في الطبيعة للحلزون المنفرد الريبوزومات و هى السلاسل الناقلة للمعلومات و رسائل DNA إلى البروتين و الحلزون المزدوج كما هو الحال في DNA و هناك أيضا حلزون ثلاثي لمزيد من القوة كما في الكولاجين (العضلات) شعر الإنسان و الصوف مكونين من الكيراتين α-keratin والشعرة الواحدة على الرأس مكونة من عدة سلاسل من الكيراتين وتتداخل هذه السلاسل معا لتكون خيط رفيع جدا وتتحد عدة من هذه الخيوط الرفيعة لتكون شعرة واحدة ويربطهم سويا بروتين أخر يعطى الشعرة شكلها الأخير .

وعند تمشيط الشعر إلى الشكل المرجو يعود إلى شكله القديم بعد وهله نتيجة وجود روابط من الكبريت تربط السلاسل مما يدفع الخيوط مرة أخري إلى شكلها الأول.

وبعض الصبغات والبرمانتت يؤدي إلى تكسير هذه الروابط الكبريتية وتكوين روابط أخري في أماكن أخري حتى يحافظ على الشكل المطلوب.

وتتكون أظافرنا من α-كيراتين كذلك ولكنه كيراتين يحتوى على عدد اكبر من روابط الكبريت بين السلاسل مما يعطيها قوة وصلابة اكبر كثيرا من الشعر.

وعلاوة على الشكل الحلزونى للبروتين هناك ترتيب آخر ممكن للسلاسل الطويلة من البوليمر وهو أن تتراص جنبا إلى جنب على هيئة سطح مستوى في هذه الحالة يمكن أن تكون السلاسل متوازية في نفس الاتجاه. تخيل مثال القطار حينما يقف عدة آلاف من القطارات متوازية والقاطرات كلها متجه في نفس الاتجاه ، أو أن تكون القطارات متوازية ولكن اتجاه القاطرة معاكس بصورة منتظمة ، الحالة الأولى تسمى بالسطح المتوازى بيتا – والثانية السطح العكسى بيتا. β-parallel sheet والحالة الثالثة هي β-antiparallel sheet مثل تركيب الحرير الذي تنتجه الديدان والعنكبوت. الكولاجين هو أكثر البروتينات الموجودة في الجسم وفي حقيقة الأمر هو المسئول عن تماسكنا. فهو موجود في العضلات والجلد والعظام (مع ترسبات غير عضوية) ويتكون كما سبق و ذكرنا من حلزون ثلاثي ثلاثة سلاسل من البولي بيبتايد ملتفين معا وكل سلسلة مكونة تقريبا من ١٠٠٠ وحدة على طول السلسلة وترتبط هذه السلاسل سويا بروابط الهيدروجين الفيزيائية وهنا يلعب فيتامين س دورا بارزا في هذه العملية أي الروابط الهيدروجينية. ولهذا السبب فأن قلة فيتامين س يؤدي إلى ضعف العضلات والأعصاب نتيجة ضعف ألياف الكولاجين وتصل قوة الألياف الموجودة في الأعصاب إلى درجة عالية تصل الى قوة سلك من النحاس بنفس القطر.

العامل الثالث أو التركيب الثالث tertiary structure ويستعمل هذا الوصف شكل الجزئي الكبير Macromolecule وكيفية انثنائه والتفافه في الفراغ وهذا طبعا يستلزم تأثير الـ secondary structure ويأخذ البروتين هذا الشكل نتيجة تأثير القوى الفيزيائية مثل الروابط الهيدروجينية أو أحيانا الروابط الكيميائية التساهمية بين السلاسل.

وأخيرا التركيب الرابع Quaternary structure وهذا التركيب يصف وضع مجموعات من الجزيئات متشابهة من البروتين كل منها له التركيب الثالث الخاص به تجتمع سويا لتعطي الشكل النهائي لهذا النوع من البروتين وأهمية البروتين العضوى في حياتنا تنعكس في كمياته الضخمة التي تنتجها خلايا الجسم فمثلا خلايا الإنسان تنتج حوالي ٦٠,٠٠٠ نوع من البروتين في حين أن خلية البكتريا تنتج حوالي ١٠٠٠ نوع من البروتينات.

والإنزيمات مثال قوى أيضا لأهمية البروتين ويعتمد الإنزيم على أنواع الأحماض الأمينية الموجودة في سلسلته كما تعتمد كفاءته كعامل مساعد على التركيب الثالث له

الحامض النووي Nucleic acids

أول من فصل الحامض النووى كان ميشر Miescher عام ١٨٦٩ وأطلق عليه النيوكلين لأنه فصله من نواه الصديد .

وفي عام ١٩٠٠ نجح ليفين في الحصول على صورة نقية منه واستطاع أن يحدد نوعين من المواد موجودة به وهي D-ribose & D-deoxyribose والذين نعرف ألان أنهم موجودين فيما يسمى بـ ال(دى ان ايه) و ال(ار ان ايه) (RNA & DNA)

ولقد أوضح أفرى Avery عام ١٩٤٤ أن الـ دى ان ايه قادر على تغير نوع من البكتريا إلى نوع أخر وبهذا أوضح علاقته بالوراثة .

ونعلم الآن أن الـ دى ان ايه هو الذي يشرف على تحضير البروتين في الجسم ، المشكلة كانت في أن الـ دى ان ايه موجود داخل النواة – ومن هنا جاء الاسم -الحامض النووي- وصناعة البروتين تتم خارج النواة . و لذلك فإن السبيل الوحيد للـ دى ان ايه هو أن يعطى تعليماته إلى وسيط يقوم بنقل هذه العمليات حتى تتم صناعة البروتين بالشكل المطلوب .

وهذا الوسيط هو ما يعرف بـ ار ان ايه ويمكن أن نمثل هذه العملية بأن البروتين والـ دى ان ايه يتكلمان لغتين مختلفتين مثلا احدهم يتحدث الأسبانية والأخر الهندية. بالرغم من أنهم متلازمين منذ بدء الخليقة وهكذا ظهرت أهمية وجود مترجم بينهم يترجم رسائل DNA إلى البروتين .

وكان أول لفت الانتباه إلى علاقة الـ DNA بالوراثة هو توماس هنت مورجان عام ١٩٠٤ بعد أربعة أعوام من إعادة اكتشاف تجارب مندل على نبات البازلاء وقبل عشرة أعوام قبل استخدام كلمة الجينات لأول مرة .

واستعمل مورجان ذبابة الفاكهة في أبحاثه التي كان مقرها جامعة كولومبيا في نيويورك في معمل صغير والذي كان يسمي بغرفة الذبابة طبعا لنوع البحث الذي تم فيه. واستطاع موجان والفريق الذي يعمل معه على الحصول على معلومات هامة حول دور الكروموسومات ودور الـ دي ان ايه فى الوراثة ولقد حصل مورجان على جائزة نوبل عام ١٩٣٣ على ابحاثه في هذا المجال .

والحامض النووي عبارة عن بلمر عملاق يتكون من حلقات من سكر البنتوز وهي حلقات خماسية الأضلاع تحتوى على أربعة ذرات كربون في أربعة زوايا والزاوية الخامسة تحتلها ذرة

أوكسجين وتتصل هذه الحلقات بمجموعات قاعدية حلقية غير متجانسة علاوة على مجموعة الفوسفات والأخيرة حامضية ومن هنا جاء الاسم الحامض النووي .

والـ دى أن ايه يحتوى على حلقة الدى أكسى ريبوز deoxy ribose وكلمة دى أكس deoxy تعنى عدم وجود مجموعة الهيدوركسيل OH-.

حيث أن الريبوز والدى اكسى ريبوز حلقتين متشابهتين تماما باستثناء عدم وجود OH- في الدي اكسى كما هو موضح بالشكل

Ribose

Deoxyribose

والمجموعات الحلقية القاعدية الغير متجانسة المشبوكة مع حلقات البنتور السكرية ومجموعة الفوسفات هذه الوحدات الثلاثية تسمي بالنيوكليتيد nucletide وعليه فإن الـDNA عبارة عن بوليمر طويل جدا مكون من آلاف من هذه الوحدات المتكررة والمحتوية على أربعة من المجموعات الحلقية القاعدية الغير متجانسة ، وهي التى تشكل الحروف الأبجدية التي تعطى الـDNA خواصه العجيبة . ويمكن تمثيل تركيب الـDNA و الـRNA بشكل مبسط كما يلي .

وهناك أربعة حلقات قاعدية تتكرر في الـDNA وبهذا نستطع أن نزعم أن تاريخ الإنسانية كلها مكتوب بأربعة حروف أبجدية وسلسلة الـDNA تحتوى تقريبا على مليون وحدة متكررة وبالرغم من تعقيد هذا الجزني العملاق فأنه يقوم بتصنيع جزيناته بصورة متطابقة جدا لتركيبة الأصلي. وحتى لو حدث أي خلل في عملية أعادة بناء الجزني فهذه الجزيئات العملاقة تحتوى على تسلسل معين يقوم بعملية التصحيح وإعادة الجزني إلى مساره الأول

وكان اكتشاف تركيب هذا البلمر والذي يعتبرونه أعجب الجزيئات أو المركبات في الطبيعة يعود إلى جهود أربعة علماء عام ١٩٥٢ في انجلترا . والجديد بالذكر أنهم لم يكونوا خبراء في مجال تعيين تراكيب البلمرات العالية .

مجموعات فوسفات

قاعدة الحلقة غير المتجانسة

ribose

RNA DNA

شكل توضيحي للوحدات المتكررة في (RNA & DNA)

وكان المجتمع العلمي يتوقع أن يكون هذا الكشف المذهل(تركيب الـDNA) على يد العالم الفذ لينوس بولينج Linus Pauling الذي فاز بجائزة نوبل مرتين الأولي لأبحاثه في دراسة تركيب البروتين باستخدام أشعة X والمرة الثانية جائزة السلام . وكان بولينج يرجح أن الـDNA عبارة على حلزون مكون من ثلاثة سلاسل ملتفة على بعضها Triple Helix.

أما الأربعة فهم موريس وليكنس الذي شارك أثناء الحرب العالمية الثانية في أبحاث إنتاج القنبلة الذرية.

روزالين فرانكلين وهي تقريبا الوحيدة المتخصصة في دراسة تراكيب المواد بواسطة أشعة X وفرنسيس كريك الذي كان يعمل في خدمة الحكومة البريطانية أثناء الحرب والأخير جيمس واطسن وهو شاب أمريكي يافع في عامة الثالث والعشرون وكان قد حصل علي درجة الدكتوراه وهو في الثانية والعشرون من عمرة والتحق بمعهد كافندش Cavendich الشهير.

وفى عام ١٩٥١ كان شابا له راس ذو شعر أشعث كما لو كان تعرض لصاعقة كهربانية اجتذبت شعرة إلي الأعلى وكريك كان يكبره بـ ١٢ عام وغير حاصل علي الدكتوراه بعد وقد وصفة

واطسن بأنة مزعج قليلا كثير الجدل والنقاش وفي خوف دائم من أن يطلب منة الخروج من العمل .

وقد كتب واطسن مذكراته علي هيئة كتاب سماة الحلزون المزدوج The Doubl Helix وكان مما ذكره أنة كان يتمني أن يحل لغز تركيب الـ DNA بدون الفهم العميق للكيمياء وحتي بدون مجهود كبير .

وفي هذا الأثناء كان كريك يعمل علي الانتهاء من رسالته في استخدام الأشعة السينية X-ray لمعرفة تركيب البلمرات ومع أن كريك و واطسن هما أكثر من حصل علي التكريم علي فك لغز تركيب الـDNA فإن روزالين فرانكلين هي التي استطاعت أن تحصل على أفضل صورة ونتيجة أدت إلى التركيب الصحيح ولكن للأسف كانت العلاقة بينها وبين الثلاثة الآخرين علاقة غير حميمة تشوبها الغيرة وعدم الثقة .

واستخدم واطسن و كريك نتائجها في النهاية لعمل نموذج بالحجم الكبير للحلزون المزدوج وهو عبارة عن سلسلتين ملتفين حول بعضهما ويربط بينهما إتحاد فيزيائي من قوى الرابطة الهيدروجينية بين القواعد الحلقية حيث يحدث نوع من التطابق بين قاعدة على كل سلسلة وصنو لها في السلسلة الأخرى

و لسوء حظ روزالين فرانكلين أنها ماتت عام ١٩٥٨ نتيجة لتعرضها المستمر لأشعة X بدون أخذ الاحتياجات الكافية ولم تشاهد المسكينة لحظة المجد إلى أحاطت بالثلاثة الآخرين عند حصولهم على جائز نوبل عام ١٩٦٢ بهذا الإنجاز المدهش ألا وهو التوصل إلى التركيب الصحيح لل دي أن أيه DNA، ولو أن هناك ظلت شكوك حول صحته حتى الثمانيات حينما تأكد بالفعل وبصورة قاطعة تركيبة الذي وصلت إليه المجموعة السابقة .

ويكمن الإعجاز الرائع للـDNA في طريقة بنائه لجزينات متشابهة له فهو يعمل كما السوسته تنفتح السلسلتان وتبدأ كل سلسلة منفردة في البحث عن صنو للقواعد المشبوكة بها لتكون سلسلة مطابقة للبلمر الأصلي. فمثلا لو كانت بداية السلسلة جزني الجوانين (القاعد الحلقية الغير متجانسة) فهو بالحتمية يبحث عن جزني سيتوزين و هكذا دواليك حتى تتطابق السلسلة المنفصلة مع أخري متوافقة وبهذا يتكون جزنان جديدان من DNA مطابق تماما للجزني الأصلي . و تحدث هذه العملية في الطبيعة بسرعة هائلة في حدود ثواني معدودة .

وللأسف تحدث في حالات نادرة أخطاء في عملية إعادة البناء مما قد يؤدي إلى ظهور بعض الأمراض وفي أحيان أخري قد تودي هذه العملية إلى تحسين في خواص الإنسان عامة مع تراكم هذه الحالات وتكرارها على مدى منات السنين ويحدث في النهاية تباين شديد بين الأجيال

خاصة مع تغير الظروف الطبيعية التي قد يتعرض لها الأشخاص فمثلا بالانتقال إلى بيئات مختلفة (تغير في درجات الحرارة أو إلى أعالى الجبال) .
وقد يفسر هذا أو قد يكون هذا من ضمن أسس التطور الطبيعي الذي أشار إليه داروين .

المطاط الطبيعي Natural rubber

يتواجد البولي ايزوبرين في الطبيعة كمادة بلاستيكية صلبه تدعى الجوتا برشا Gutta percha وكمادة مطاطة لينة تسمي الهيفا برازيليانز Hevea brasiliensis أو المطاط الطبيعي .

حوالي ٥٠ % من الـ ٥٠٠ طن من الجوتا برشا تنتج سنويا من الأشجار المزروعة في سهول الجافا والملايا (الملايو) Java & Malaya والـ ٥٠ % الأخرى يحصل عليها من الأشجار الموجودة في غابات أمريكا الجنوبية وشرق الأنديز .
وقد استخدمت الجوتا برشا لعزل الكابل البحري الذي أقيم بين انجلترا وفرنسا عام ١٨٥٠ ، ولا تزال الجوتا برتشا تستخدم في عزل سلوك الكهرباء وتغطية كرات الجولف .
وترجع صلابة هذه المواد الطبيعية إلى التركيب الكيميائي وتراص السلاسل سويا حيث يأخذ الـ 1,4- isoprene الشكل الترانس مما يتح تقارب أفضل للسلاسل وهذا بدورة يؤدي إلي أن البلمر يحتوي علي نسب عالية من التبلور ما يضفي علي البلمر صلابة .
ويتواجد البولي ايزوبرين في الطبيعة في الصورتين السيس والترانس. أما السيس فهو أكثر ليونة واقل فى التبلور ولهذا يستخدم في صناعة اللبان (chewing gum).
المطاط الطبيعي وهو واحد من أهم البلمرات الطبيعية والذي ليس له خواص بيولوجيه كان يستخدم منذ القديم في حضارة المايا وسط وجنوب أمريكا قبل القرن الثاني عشر وعلاوه على استخدام اللاتكس المستخرج من الأشجار بواسطة الطرق عليها بعيدان خشبية وجمع السائل المسال من الجزع في إعطاء ملابسهم صفة طرد المياه أو الوقاية من water proofing كانوا يصنعون منة كرات كبيرة يلعبون بها لعبة تدعي تلاشتيلي "tlachtli" او تلاكتيلي . وكان الهدف من اللعبة هو إدخال الكرة في فجوة موجودة فى في حائط راسي باستخدام الأكتاف والأفخاذ ولاكن الفرق بين هذه اللعبة وكرة القدم الحديثة هي أن الخاسر حينذاك كان يقدم كذبيحة للألهه .
نقل كولمبس الكاوتش هذا إلي أوروبا وظل استعماله قاصر علي محو علامات أقلام الرصاص حتى القرن التاسع عشر. وقد أطلق بريستلي العالم الإنجليزي الشهير ومكتشف

الأوكسجين عليه اسم المطاط الهندي Indian rubber وفي عام ١٨٧٦ استطاع نيكهام وكروس Wickham Cross تهريب عدة آلاف من بذور نبات المطاط من البرازيل وقد قاموا بزراعتهم في جزيرة سيلان واستطاعوا فيما بعد عام ١٨٩٦ إنتاج المطاط منها وهذه الأشجار مسئولة الآن عن معظم إنتاج المطاط الطبيعي .

و المادة اللزجة التي تناسب من أشجار الهيفا عبارة عن سائل مائي Aqueous suspension تحتوي علي ٣٠-٣٥ % من البولي ايزوبرين وهو موجود في الأنابيب الميكروسكوبية الموجودة في الشجر بين اللحاء والجسم .

وكما أسلفنا فان جوديير هو الذي استطاع أن يحول المادة الطبيعية للمطاط إلي مواد صناعية لها فوائد عديدة .

وقد عرف الكيميائيون تركيب المطاط بواسطة التكسير الحراري للجزئيات والحصول في النهاية علي مونمر الأيزوبرين وهو الحلقة الأساسية التي تكون السلسلة الطويلة للبلمر .

ومع اكتساب هذه المعرفة بان المطاط الطبيعي مكون من حلقات من الايزوبرين اتجه العلماء إلي تحضير المطاط صناعيا. وقد فشلت المحاولات الأولي كثيرا. وتطلب الأمر مجهود عدد كبير جدا من العلماء ومحاولات عديدة .

فمثلا حاول نيولاندا Nieuw Land وهو راهب ورئيس جامعة نوتردام علاوه علي انه كيميائى أن يبلمر الستيلين و وصل إلى أنه يمكن للأستيلين أن يتحد مع نفسه ليتكون جزئي ثنائي وثلاثي الأستيلين.

والأستيلين مركب يتكون من ذرتين من الكربون متحدتين بواسطة رابطة تساهميه وذرتين هيدروجين

$HC{\equiv}CH$	$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$ +	$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}\underset{H}{C}{=}CH_2$
Acetylene	Vinyl acetylene	Divinyl acetylene

ثم حاول كالكوت Calcott وهو كيميائي من شركة ديبونت Dupont بلمرة الاستيلين طالما انة يتحد مع نفسه ولكنة فشل وانتقل العمل إلي كاروزر Carothers العالم الشهير الذي يؤرخ به علم البلمرات الصناعية

اسند كاروزر إلي احد تلاميذه مهمة بلمرة الاستلين وهو ارنولد كولنز Arnold Collins الذي أدرك أن محاولات نيولاندا فشلت لوجود شوائب في الوسط فقام بعملية تنقية شديدة لكل المواد الداخلة في التفاعل .

واكتشف من ضمن نواتج التفاعل مادة سائلة ليست ثنائي أو ثلاثي الاستلين وأهمل المكان وعندما عاد بعد فترة وجد أن المادة السائلة قد تصلبت وتحولت إلي مادة مطاطية شبيهة بالكاوتش وعندما قام بتحليلها اكتشف وجود مادة الكلورين الذي كان قد جاء من حامض الهيدروكلوريك المستعمل كعامل مساعد لتفاعل الاستلين. تفاعل الكلور مع ثنيل الاستلين ليكون ما سمي ب الكلوروبرين chloroprene الذي تبلمر علي الفور إلي مادة جديدة أطلق عليها اسم بولي كلوروبرين او نيوبرين .

$$H_2C=\underset{}{\overset{Cl}{C}}-\underset{H}{C}=CH_2 \longrightarrow -\!\left(HC=\overset{Cl}{C}-\underset{H}{C}=CH\right)_n\!-$$

Chloroprene polychloroprene

ولقد وجد أن النيوبرين يتميز علي المطاط لأنه مقاوم للجاز والاوزون والزيوت. ويستخدم الآن في عدة استخدامات منها عزل الكابلات الكهربائية وصناعة الأحذية والخراطيم الصناعية الكبرى و سيور المطاط التي تدخل في الخدمة الشاقة .

من الخواص الطريفة للمطاط علي العموم أن درجة حرارته ترتفع عند ما يتعرض للشد وأن الشريحة المشدودة تبرد عندما تعود إلى أبعادها الأصلية ولهذه الظاهرة أسبابها في علم الثرموديناميك وفسرها كلفن وكلاوسيز Klevin & Clausius في عام ١٨٥٠ ولكنها تخرج عن نطاق الحديث هنا .

ولقد تطورت عملية الفلكنة بإدخال عدة عوامل مساعدة مثل الأمينات العضوية ومن اشهر من هذه المواد مشتقات مركابتوبنزو سيازول Mercaptobenzothiazole

و العوامل المساعدة للتفاعل Zinc dimethyl dithiocarbamate ومواد مانعة للتأكسد للمحافظة علي سلاسل البلمر من التكسير الحراري ، كذلك الكربون الأسود لزيادة الخواص الميكانيكية للمواد النهائية مثلا إطارات السيارات وأحيانا أخري تستخدم السليكا بدلا من الكربون لتصنيع الإطارات البيضاء .

أنواع أخري من البلمرات الطبيعية

هناك عديد من البلمرات الطبيعية اقل وجودا من المطاط أو البروتين والسليلوز الذى سيجيء ذكره بعد قليل هنا .

الكازين وهو بروتين يستخرج من اللبن ويستخدم كصمغ وفي تحضير بعض الراتنجات

الشيلاك استعمله أديسون لصناعة أول اسطوانات الفونوغراف وهو عبارة عن بلمر شديد التعقيد ومتشابك cross-linked و لا يزال يستعمل حتي الآن كمحلول كحولى لتلميع الأخشاب

(الجمالكا) وتفرزه بعض الحشرات (الكوكسيد Coccus lacca) يلزم أن نغمس حوالي ٢ مليون حشرة في الكحول حتى نحصل علي كيلو جرام من الشيلاك

البيتومين وهو بلمر موجود في الطبيعة في كميات كبيرة في الترينيداد و برمودا في الأنديز وفي فنزويلا ولقد استخدم منذ قديم الزمان في البناء وزخرفة المباني.

الاسفلت الذي نحصل علية بعد عمليات تكرير البترول وهو المادة المتبقية ويستخدم في بناء الطرق والأسطح للحماية من الأمطار والمياه.

اللجنين lignin ويعتبر اللجنين ثاني بلمر طبيعي من حيث كمياته الموجودة وهو يوجد متلازم مع السليولوز كمادة مالئه والمسئول عن إعطاء الخشب صلابته ، وهو عبارة عن بلمر ذو وزن جزئي كبير مكون من عديد الفينول polyphenolic ويستخدم عادة كمادة أضافية لتحضير الراتنجات الفينولنية.

الزيوت الغير مشبعة هي أيضا بلمرات وتستخدم بكثرة في تحضير الطلاء ويصل إنتاجها السنوى حوالي ٣٠٠,٠٠٠ طن

السليولوز Cellulose

وهو أكثر البلمرات الطبيعية وجودا على الأرض وسلاسل السليولوز مكونة من حلقات من الجلوكوز مربوطة معا برابطة إيثريه Ether linkage عبارة عن ذرة أكسوجين تربط بين حلقتين وتتكرر هذه الصورة عده الآف من المرات .

ونظرا لوجود عده مجموعات من الويدروكسيل النشطة في كل حلقة فان كيمياء السليولوز غنية جدا ومن الممكن تحضير أعداد هائلة من مشتقاته لأغراض عديدة ولقد استعمل الإنسان السليولوز منذ القدم بالطبع ولكن بدون أن يعرف تركيبه الكيميائي

و سلاسل السليولوز مكونه من عدد ضخم من الحلقات تتراوح من ٣٥٠٠ إلى ٣٦٠٠٠ حلقة وهو عنصر أساسي موجود في العديد من النباتات القطن الخشب الكتان والجوت الخ. وتتراوح خواصه في الأماكن المختلفة تبع الوزن الجزئي للبولمر حيث يصل إلى عدة ملايين .

يشكل السليولوز حوالي ٣/١ العالم النباتي وهو أكثر مادة عضوية موجودة فى الطبيعة وتنتج النباتات الأرضية حوالى ٥٠ بليون طن منه سنويا. هذا المصدر المتجدد للطاقة ولتحضير هذه الكمية الضخمة من المواد تمتص النباتات حوالى ٤ x ١٠ ^٢٠ كلورى من الطاقة الشمسية .

ويوجد السليولوز عادة متحدا مع بعض المواد الأخرى مثل اللجنين أو الهمي سليولوز فمثلا الخشب يحتوى على ٤٠ – ٥٥ % سليولوز ١٥ – ٣٥ % لجنين ، ٢٠ – ٤٠ % همى سليولوز والقطن يحتوى على أعلي نسبه من السليولوز ولذلك فهو يستخدم لصناعة المنسوجات في حين أن الأخشاب تستخدم لصناعة الورق .

وبالرغم من أن السليولوز يتكون من سلاسل غير مربوطة معا فهو لا يذوب فى الماء نظراً لوجود الروابط الهيدروجينية القوية بينها و أحيانا لوجود بعض الروابط الكيميائية القليلة بين السلاسل. وهناك مناطق من السليولوز تحتوى على درجة عالية من التبلور crystallinity وتكون كثافتها أعلى من المناطق الغير متبلورة amorphous وعادة يتم تصنيف السليولوز حسب قابليته للذوبان في محلول الصودا الكاوية والجزء الذي لا يذوب في ١٧,٥ % من محلول هيدروكسيد الصوديوم يسمي بالفا سليولوز α والجزء الذي يذوب في ١٧,٥ % ولا يذوب في ٨ % من محلول الهيدروكسيد يدعى بيتا سليولوز β وهذا الذي يذوب في ٨ % من الهيدروكسيد يسمي جاما γ ومعالجة السليولوز بهيدروكسيد الصوديوم تتيح اختراق الأجزاء المتبلورة لتكوين ما يسمي صودا السليولوز.

وعند استخلاص هيدروكسيد الصوديوم منه يصبح أكثر قابلية للصباغة وامتصاص المياه ويسمي بـ المرسريزيه Mercerized cellulose كما يتم تحضير معظم مشتقات السليولوز باستخدام هذه المواد صودا السيلولوز أو السليولوز القاعدى .

وهناك بعض المذيبات التي تستطيع تكسير الروابط الهيدروجينية في السليولوز ويمكن من إذابته ومن أشهرها محلول بعض الأحماض الغير عضوية سيوسيانات الكالسيوم كلوريد الزنك والليثويم والأشهر هو محلول هيدروكسيد النحاس الأمونيم Copper ammonia hydroxide والذي يطلق عليه محلول شفايتزر وعده محاليل أخري .

وعندما يتم ترسب السليولوز من محاليله يسمي بالسليولوز المسترجع regenerated cellulose ولا يحتوى على أجزاء متبلورة ويتم تحضير السوليفان بهذه الطريقة حيث يعالج السليولوز بهيدروكسيد الصوديوم ثم إضافة ثاني كبريتيد الكربون CS_2 ويتحول السليولوز إلى محلول برتقالي اللون أو ما يسمى بالفيسكوز viscose ويترك المحلول بعض الوقت ويتم غزله بامراره من ثقوب رفيعه وتحويله إلى خيوط يتم ترسيبها في محلول مكون من كبريتيت الصوديوم مع كبريتات الزنك ومحلول مخفف من حامض الكبريتيك.

وعندما نشد هذه الخيوط نحصل على خيوط تحتوى على نسبة أعلى من التبلور مما يزيد من القوة الميكانيكية لها.

وينتج السلوفان بتمرير محلول الفيسكور منن خلال شق طولي في محلول حمضى ونحصل على أفلام الفيسكوز ويمكن أن نمثل هذا التفاعل بالمعادلات الآتية

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nNaOH \longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2O^-Na^+] + n\ H_2O$$

Cellulose + sodium hydroxide ⟶ soda cellulose + water

$$[C_6H_7O_2(OH)_2O^-Na^+]_n + n\ CS_2 \longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2O\text{-}CS\text{-}S^-Na^+]$$

Soda cellulose + carbondisulphide ⟶ cellulose xanthate

كما يمكن تمثيل عملية صناعة الفيسكوز كما يلي :

سليولوز ⟵ غمر/وضغط ⟵ تفتيت العجينه ⟵ تخمر ⟵ تفاعل مع CS_2 ⟵ إذابة فى NaOH ⟵ ترشيح ⟵ التخلص من فقاعات الهواء والنضج ⟵ الاسترجاع في محاليل الحامض ⟵ الشد ⟵ تقطيع الألياف ⟵ تجفيف

أثناء عملية النضج التي ما هي إلا ترك المحاليل لفترة من الزمن يتم فيها تحرك مجموعات CS_2 (الترنسات) من ال OH الموجودة على C3, C2 إلى ال OH الموجودة فى C6 مما يتيح لسلاسل البلمر الاقتراب من بعضها أكثر مما يؤدي في النهاية إلى ألياف ذات خواص طبيعية (ميكانيكية) أفضل .

ومع ضبط العوامل المختلفة في أثناء عملية الاسترجاع علاوة على عدة تفاعلات تطويرية يمكن الحصول على ألياف مفرغة من الداخل hollow fibers ألياف مكرمشة وألياف مقاومة للحريق والنار وهناك عدد صغير من الألياف والتى تستعمل في أغراض طبية مثل الأغشية المستخدمة في الكلي الصناعية يتم تصنيعها من محلول النحاس الاميني

النشا

وهو أيضا إنتاج النباتات والذي يستعمل كمخزون للطاقة لها والنشا يكون من جزيئين أساسين اميلوبكتين Amylopectin (وهو الجزء الأكبر) والـ أميلوس Amylose (الجزء الأصغر) ويشكل النشا البلمر الثاني من الكربوهيدرات من ناحية الوزن ويتم تحضيره من الذرة أو البطاطس أو القمح أو الأرز أو الشعير وعده نباتات أخرى .

وتتفاوت نسبه الـ أميلوبكتين الى الأميلوس حسب المصدر أو النبات المستخدم لعملية استخلاص النشا

وعند إضافة النشا إلى الماء البارد يتكون محلول غروي معلق ويتشابه النشا مع السليولوز من حيث أنهم الاثنان مكون من حلقات متشابكة من الجلوكوز ولكنهم يختلفان بطريقة ربط هذه الحلقات معا.

فهى حالة السليولوز يكون ربط الحلقات بواسطة ما يسمي برابطة β-1,4 أما الاميلوس فهو أيضا عبارة عن سلاسل طويلة من الجلوكوز ولكن الحلقات مربوطة بواسطة رابطة α-1,4

أما الاميلوبكتين فهو أيضا حلقاته مربوطة سويا بواسطة رابطة α-1,4 و لكنه يختلف لوجود تفرعات جانبية تنبثق من الكربونه C6 كل ٢٥ ـ ٣٠ حلقة.

ومع أن هذا الاختلاف بين السليولوز والنشا يبدو صغيرا جدا إلا انه ينعكس بصورة عظيمة على الخواص الطبيعية و البيولوجية لكل منهما

ولقد يبدو أن الاختلاف الهام فيما يخص الإنسان هو في وجود إنزيمات عند البشر مصممة على أن تحلل الرابطة α وليس الـ β ولهذا يستطيع الإنسان أن يهضم النشا ولكنه لا يمكنه هضم السليولوز وبهذا الشكل النشا عنصرا هاما من طعام البشر .

و هناك اختلافات أخري في التركيب وكيفية توزيع الحلقات في الفر غ ولكنها قد تكون هامه لدراسي الكيمياء الفراغية أكثر من القار في العادي .

ويستخدم النشا كعنصر هام في الطعام وأيضا في صناعات النسيج ولصق ورق الحائط

ومن الخواص الهامة للسيلولوز أن مجموعات الهيدروكسيل الثلاثة الموجودة في حلقة الجلوكوز ليست متساوية في النشاط ومن الصعب أن يتفاعل الثلاثة مجموعات نتيجة الصعوبات الفراغية steric hindrance

و هناك تفاعلات عديدة للسيلولوز منها تحضير الاسترات العضوية والغير عضوية

الاسترات الغير عضوية

اشهرها نترات السليولوز والذي يمكن الحصول عليه بتفاعل السليولوز بحامض النيتريك وكان أول تحضير لها عام ١٨٣٣ حينما تم تفاعل السليولوز الموجود في الكتان مع نشارة الخشب مع حامض النيتريك وعند إضافة الكافور يكون ما يسمي بالسليولويد الذي كان يستعمل في صناعة كرات الجولف وبعض الأسطوانات والأفلام ولقد قلت أهمية نترات السليولوز الآن نتيجة سهولة تكسرها بعوامل الجو .

و هناك كذلك كبريتات السليولوز ويحصل عليها بتفاعل حامض الكبريتيك مع السليولوز وفوسفات السليولوز كذلك ولها مقدرة على امتصاص الكالسيوم مما يجعلها تستخدم في علاج حصاوي الكلي .

الاسترات العضوية

أهمها الاسيتيت Cellulose-acetate

وتحضر بتفاعل السليولوز مع (اسيتيك أنهيدريد حامض الخليك) في وجود حامض الكبريتيك كعامل مساعد . و هي تستعمل في صناعات عديدة منها البلاستيك الأفلام ، الألواح ، الألياف والطلاء كما أن الغشاء المصنع منها يستعمل في عملية الضغط الاسموزي العكسي لتحلية المياه والدم والعصائر كما أنها تستخدم في تصنيع إطارات النظارات. ومن ضمن استخداماتها الهامة الآن الأفلام التي تتحلل تلقائيا ولهذا تدخل في صناعة الكبسولات الطبية المحتوية على الدواء حيث يمكن التحكم في تركيزه في الجسم

الاستيت الثلاثي cellulose-triacetate يستخدم في صناعة أفلام السينما نظرا لثباته

الإثير العضوي الإيثرات العضوية

تحضر بتفاعل السليولوز القلوى مع اوكسيد الاثلين ethylene oxide

$$\text{Cellulose}-\text{OH, NaOH} + \underset{\text{ethylene oxide}}{H_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2} \longrightarrow$$

$$\text{Cellulose}-\left(O-CH_2-CH_2\right)_n O-H \quad + \text{NaOH}$$

وهذه المواد تذوب في الماء عندما يتفاعل ١,٥ مجموعة من الهيدروكسيل في حلقة الجلوكوز وتستخدم في تطبيقات عديدة في مجال الصيدلة وأدوات التجميل cosmetics وصناعات النسيج والمواد اللاصقة وغيرها علاوة على هذا هناك العديد من مشتقات السليولوز يمكن تحضيرها بطرق مشابهة وتدخل في عديد من الصناعات .

بوليمرات أخري تنتمي إلى عائلة الكربوهيدرات

أعشاب البحر تحتوى على عدد من بوليمرات طبيعية تنتهي إلى عائلة الكربوهيدرات فمثلا حامض الالجينيك ، الأجار والكاراجينين

والالجينيك عبارة عن بوليمر مكون من D-mannuronic acid and L-guluronic acid وهما حلقتان يمكن أن يتتابعان أو يكونان بلوكات في السلاسل البلمرية

ويستخدم هذا البلمر في صناعة الأيس كريم وتغطية ومعالجة الورق وفي بعض المفرقعات والاتكس .

والاجار يتكون من حلقات من D-galactose جلاكتوس أو 3,6-anhydro-L-galactose ويستخدم بكثرة في الميكروبيولجي كوسط وفي الأطعمة المحفوظة لأنه قابل للتعقيم وهو يتفوق على الجيلاتين في هذه النقطة حيث لا يمكن تعقيم الجيلاتين.

الكاراجنين عبارة عن مزيج من عدة بلمرات يحتوى على وحدات D-galactose ونحصل على هذا البلمر من الأعشاب البحرية ويستخدم في منتجات الألبان والايس كريم لإعطائه الملمس الكريمي ويستخدم كذلك كمثبت في بعض الأطعمة مثل الشوكولاتة.

جليكوجين عبارة عن سلاسل متشبعة بأفرع عديدة مما يعطيها مقدرة اعلى على الإذابة في الماء من الاميلوبكتين ويتواجد الجليكوجن في العضلات ويتمركز في كبد الإنسان وهو الذي يعد مخزون الجسم من السكريات كما يساهم في تنظيم استهلاك الجلوكوز في الجسم .

ومن أكثر البلمرات الطبيعية المتواجدة في الطبيعة بعد السيلولوز يأتي بوليمر الكيتين والذي ينتج بكثرة شديدة في الطبيعة تصل إلى حوالى بليون طن سنويا وهو متواجد في الغطاء الخارجي لكل القشريات مثل الجمبري والكابوريا والاستاكوزا وفي عدد من الطحالب والفطريات والكايتن يشبه السليولوز جدا باستثناء أن مجموعة من الهيدروكسيد قد تم استبدالها بمجموعة الأسيتاميد على الكربون رقم ٢ كما هو موضح

6 CH_2OH — O — 5 — O — 1 — 4 — 3 2 — O — OH NHCOCH$_3$ — n

Chitin

6 CH_2OH — O — 5 — O — 1 — 4 — OH 2 — O — 3 — OH — m

Cellulose

والكايتن عبارة عن بلمر ابيض اللون لا ينصهر ولا يذوب إلا بصعوبة شديدة في بعض المذيبات المركبة مثل حامض الفورميك المركز مع إضافة كلوريد الليثيم Formic acid + LiCl or Dimethylacetamide + LiCl . و مع كمياته الكبيرة التي تنتج سنوياً فلا يزال الكايتن غير مستغل تجاريا بالشكل الصحيح.

وعندما نعالج الكايتن بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المركز فإن مجموعة الاسيتاميد تتحول إلى مجموعة أمين NH_2– ويتحول البلمر إلى ما يسمي بـ الكينوزان الذي يذوب بسهولة في الأحماض المخففة .

ويدخل الأخير في حوالى ٢٥٠ تطبيق في العلوم الصيدلية وحدها كما أن له خاصية امتصاص ايونات الفلزات والثقيلة بالذات مما يجعله مادة ثمينة لتنقية المياه وتخليصها من بقايا الفلزات الضارة جدا بحياة البشر .

ويتميز هذا البلمر بأنه متجانس مع الجسم ولا يسبب تهييج لأعضائه وبالتالي يمكن استخدامه لتغليف الأدوية وإعطائها للمرضى ولهذا نتحكم بمعدل خروج الدواء إلى الجسم وهو يتحلل تلقائيا في الجسم بدون أي وأضرار .

هناك اهتمام واسع من العلماء بدراسة هذا البلمر الشيق كما انه يقاوم الطفيليات والبكتريا ويبدو أن له تأثير فعال في مقاومة بعض أنواع السرطان. ويمكن الحصول عليه بسهولة من قشر الجمبري والكابوريا وكل القشريات بعد معالجتها بحامض HCl ثم محلول الصودا و هذه القشور كانت تسبب نوع من التلوث ومعالجتها على هذا النحو مكسب كبيرا ويوجد مع الكايتن كميات من البروتين والتي بعد استخراجها يمكن استعمالها في الأسمدة أو الأعلاف الحيوانية .

البلمرات الصناعية أو التي تصنع بواسطة الإنسان لو فرضنا أن علم الكيمياء العضوية قد بدأ بتحضير الأمونيا عام ١٨٢٨ بواسطة فهلر وان هذا العلم قد سار بطيئا في البداية فأن صناعة البلمرات قد بدأت بدون أساس نظري وبدون حتى معرفة ما هيه تركيب البلمرات وعلى هذا فلقد تم تصنيع البلمرات الأولي على أساس تجريبي بحت.

ويعتبر شارلز جودييز أول من بدأ محاولات تحضير المطاط كما أسلفنا.

وفي عام ١٩٠٧ أعلن ليو باكيلاند من مدينة نيويورك اكتشاف أول مركب ينتمي إلى البلمرات المصنعة وسماه باكاليت .

هذا وقد عرف المجتمع العلمي منذ القرن التاسع عشر أن الفينول يتفاعل مع الفورمالدهيد ليعطي مواد شديدة التكاثف وغير قابلة للتشكيل ولهذا فلقد أهملوا هذا التفاعل .

وهذه الصعوبات دفعت باكيلاند إلى أن يفكر في أن يضع المواد المتفاعلة داخل قالب ذو الشكل المراد تصنيعه وبعد عدة محاولات فاشلة تمكن من الحصول على مواد صلبه وشفافة وقابلة للتشغيل ، وهكذا ولد البكاليت المادة التي تستطيع مقاومة الأحماض والمذيبات المختلفة وان يتحمل الجهد الكهربائي العالي ومن الممكن صباغته إلى ألوان زاهية . ولهذا فلقد دخل في صناعة كرات البولينج وإسطوانات الفونوغراف وأجهزة التليفونات السوداء الشهيرة وبعض أواني الطبخ وكرات البلياردو والآن يدخل في صناعة عديد من الراتنجات ومنها الخشب الحبيبي والفورمايكا .

والاعتقاد السائد أن ماكيلاند لم يكن على دراية بخواص البلمرات ولا أشكالها الكيميائية الصحيحة ولكنه فيما يبدو قد فطن إلى مفهوم الـ functionality أي مركز التفاعل في الجزيئات وهل هو مركز واحد أم أكثر. وبهذا فلقد استطاع أن يحصل على بلمرات ممكن تشكيلها وحتى إذابتها إلى مواد راتنجية لا تذوب ولا يمكن تشكيلها أو المسماة thermosets .

وأطلق على المرحلة الأولي في تصنيع البكاليت الريزول A-stage rsole resin والمرحلة الثانية يتم تحويل الريزول إلى البكاليت وتسمى هذه المرحلة Thermoset stage Bakalit كذلك قام بتحضير النفولاك بتفاعل الفينول مع كمية قليلة من الفورمالدهيد مع وجود حامض كعامل مساعد والآن ينتج للبكاليت في الصناعة الحديثة بطريقة تختلف قليلا عن الطريقة التى اخترعها المخترع الأول مما يشيد بعبقريته .

وفي عام ١٨٧٢ اكتشف بومان Baumann البولي كلوريد الفنيل polyvinyl chloride والذي نطلق عليه الـ PVC ولكنه لم يفطن إلى تركيبه أو فوائده وأهمله وظل حتى عام ٦٢٦ بدون ذكر حتى نجح جودريش Goodrich في استخدامه وتحويله إلى مواد نافعة مثل الألواح وفي تصنيع المواد اللاصقة .

ولحقه في الظهور البولي ستايرن polystyrene عام ١٩٣٠ وكان هذا في شركة فارين Farben العملاق الألماني حينذاك .

ثم قدمت شركة روهم وهاس Rohm & Hass البولي مثيل ميثا اكريلات أو ما يسمي بـ البلكس جلاس في صورة ألواح شفافة لها خواص ضوئية جذابة ودخلت على الفور في عديد من الصناعات مثل زجاج السيارات والعدسات الضوئية وفي عديد من قطع غيار السيارات .

ويعتبر والاس هيوم كاروزر أبو علم البلمرات الحديثة والمصنعة ولقد التحق بشركة ديبونت أكبر شركة كيميائية في العالم في هذا الوقت ولفترة كبيرة من الزمن لأن زملائه في جامعة هارفارد حيث حصل على درجة الدكتوراه ثم في جامعة الينويز Illinois قد اعتبروه أفضل باحث في الكيمياء العضوية موجودا بينهم .

وبدأ برنامج لدراسة تراكيب البلمرات الطبيعية مثل الحرير والسليولوز ، والمطاط وبعد ذلك رأس برنامج بحثي موجه فقط للبحث العلمي بغض النظر عن المردود التجاري له وكان هذا تحول تاريخي كبير في عالم البحث العلمي .

ولقد لاحظ كاروزر أن التفاعلات المعروفة في الكيمياء العضوية مثل الاسترة وتكوين الاميدات لو طبقت على جزيئات تحتوى على مركزين للتفاعل بدلا من مركز واحد فمن الممكن تكوين بلمرات مشابهه لتلك الموجودة في الطبيعة وبهذه الطريقة قام هو ومجموعة البحثية بتحضير البولى استر والبولي أميد ولاحظ واحد من مساعديه Julian Hill أنه لو غمس ساقا زجاجية في الإناء الذي يحتوى على بولي استر وقام بشد جزء صغير فسوف يتعلق بالساق خيطا من هذا المادة وهكذا بدأ عصر تكوين وصناعة ألياف البولى استر ثم أكملوا العمل على البولى أميد.

وتمكنوا من تحضير ألياف من البولى أميد تتشابه بل وتتفوق على مثيلتها في الطبيعة مثل الحرير أو الصوف وتم عرض هذه المادة المعجزة على حد تعبيرهم في ذلك الوقت في المعرض الصناعي العالمي المقام في مدينة نيويورك عام ١٩٣٦ ولقد قدموها للجمهور على أنها مصنوعة من الفحم والماء والهواء على سبيل الدعاية بالطبع ولكنها كانت مزحة ناجحة وعندما عرض النايلون (على هيئة شربات السيدات) للمرة الأولى في مايو عام ١٩٤٠ تم بيع أربعة ملايين زوج في الساعات الأولي

ولكن صناعة الشرابات تعرضت لهزه عنيفة عندما قامت الحرب بالنسبة لأمريكا واكتشاف أن النايلون ضروري جدا لصناعة المظلات الحربية الهامة جدا بالنسبة للحرب.

واستطاع كاروزر التغلب على مشكلة أن الوزن الجزئي للبولي استر الذي حضره في البداية كان منخفض وكان البلمر ينصهر عند درجة حرارة منخفضة وبالتالي لا يصلح لصناعة الملابس التى تحتاج الى غسيل و مكواة. وتمكن من تحضير بلمرات ذات أوزان جزئية عالية

أصبحت مناسبة لصناعة الألياف المستخدمة في صناعة الملابس. كما تمكن من تحضير بولي اميدات ذات أوزان جزئية مناسبة للألياف الصناعية. و لقد أدرك على الفور أنه لتحضير بلمرات ذات أوزان جزئية عالية وخاصة عندما يتطلب الأمر إجراء عملية التكاثف Condensation polymerization

أن نقاء المواد الداخلة في التفاعل يجب أن يكون على أعلى درجة ممكنه. كما أن الشوائب لن تخفض الوزن الجزئي اللازم لتحضير مواد نافعة بل أنها سوف تعيق من سرعة تفاعل البلمرة وهذا طبعا ينعكس على اقتصاديات التصنيع واستهلاك الوقود .

والآن نبذه صغيرة عن بداية عملية البلمرة. فإننا نبدأ بما يسمي المونمر وهو الوحدة التي سوف تتكرر على السلسلة التي تسمي البوليمر.

وهناك تقسيم هام للبملرات حسب طريقة البلمرة

المونمرات التي تتفاعل سويا ويحدث إما أن ينفصل جزئي صغيرة مثل الماء مثلا وتتكاثف المونمرات والتي تحتوى على مجموعات قابلة للتفاعل سويا مثلا مجموعة COOH- ومجموعة OH- وهو يؤدي إلى تكوين مجموعة استر وخروج جزئي ماء أو أن تتفاعل هذه المجموعات النشطة سويا ويتحدوا لتكوين رابطة جديدة وهذه الأنواع من البلمرة تتميز بميكانيزم محدد ومدروس جيدا الآن .

أما النوع الثاني من البلمرات فهو يتكون من المونمرات التي تحتوى على رابطة ثنائية وعند التأثير عليها بواسطة عدة عوامل مثلا طاقة فوتون أو أشعة جاما أو شوارد نشطه

Free radicals أو أيونات مشحونة فإن هذه الرابطة الثنائية تنفتح و يتحد المونمران سويا بدون أن يفقد الجزئي أي شيئ بل تتكون السلسلة من اصطدام عدد كبير من هذه المونمرات في سرعة هائلة لتكوين البلمر. ويتم تحضير المونمرات الأساسية غالبا من البتروكيماويات وصناعة تحضير هذه المونمرات مثالا رائع للمثل القائل بأن الحاجة هي أم الاختراع وكيف أن هذه الصناعة قد تكاملت بصورة تدعو إلى الدهشة والإعجاب وكيف أنها متكاملة بحيث أن كل التفاعلات الجانبية تؤدي إلى مواد مطلوبة وهامة ولقد كان هذا والنجاح وليد أعوام عديدة من كفاح مئات بل الاف العلماء والمهندسين.

واهم مصدر من مصادر المواد الأولية هو الفحم والبترول وكما هو معرف فإن الفحم تكون عبر تحليل النباتات إلى كربون و ميثان. أما البترول فقد تكون عبر تراكم الأحياء المائية و ترسيبها في الطين تحت الماء وتحللت تحلل غير هوائي anaerobic decay إلى هيدروكربون و ثاني أكسيد الكربون وأمونيا . ونظرا لأن هذه الأحياء كانت تحتوى على كبريت وبعض الفلزات الثقيلة فكان لزاما أن تتخلص منها قبل عملية تصنيع المواد الأولية للصناعة .

وعمليـة تقطيـر البتـرول وتقسيمه إلـى أجـزاء حسـب درجـات الغليـان هـي أسـاس صـناعة البتروكيماويات.

وعادة الشركات تقسم العمل على تحضير المونمرات حسب عدد ذرات الكربون الداخلة في المادة الأولية

فمثلا : لو أخذنا مثال عن استخدام المثيان وهو اصغر وحدة عضوية وتحتوى على ذرة كربون واحدة وأربعة ذرات هيدروجين وتركيبه CH_4

وتوضع الصورة الآتية المواد التى قد تحضر بداية من الميثان

CH_4 → $CO + H_2$ → CH_3OH → $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ $\xrightarrow{CO}$ $H_2C(OH)-CH_2(OH)$ ethylene glycol

$CO + H_2$ $\xrightarrow{Cl_2}$ $Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$

CH_3OH $\xrightarrow{CO,\ H_2}$ C_2H_5OH → $H_2C=CH_2$ ethylene

C_2H_5OH $\xrightarrow{O_2}$ $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ $\xrightarrow{NH_3}$ Hexamethylene tetramine

$CO + H_2$ $\xrightarrow{H_2O}$ $CO_2 + H_2$ $\xrightarrow{N_2}$ NH_3

$CO_2 + H_2$ $\xrightarrow{NH_3}$ urea $H_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ → Melamine

NH_3 $\xrightarrow{O_2,\ CH_4}$ HCN $\xrightarrow{H_3C-CO-CH_3}$ $(H_3C)_2C(CN)OH$ → $(H_3C)_2C(CN)-C(=O)-O-CH_3$ → $H_2C=C(CH_3)-COOCH_3$ methyl methacrylate

تحضر بعض المونمرات بداية من الميثان

الفورمالدهيد المتكون في الشكل يستخدم في تحضير عديد من الراتنجات مثل الفينول فورمالدهيد (البكاليت) اليوريا فورمالدهيد والميلامين فورمالدهيد.

وهو كذلك يدخل في صناعة الايثلين جلايكول الذي يستخدم لتحضير البولي استر الاثيلين ترفيثالات.

وبالطبع هذه نبذه صغيرة عن هذه الصناعة العملاقة الآن ألا وهي صناعة البلمرات .

استخدامات البلمرات فى مجال البناء و التشيد

لقد استخدمت البلمرات فى مجال البناء و التشيد بكثرة و منذ عهود كبيره و لاتزال معدلات استخداماتها فى هذا المجال ترتفع مع الوقت.

و يقدر استخدام المواد البلاستكية بحوالى ١٠% من إجمالى التكلفة العامة للبناء فى الولايات المتحدة الأمريكية.

القيمة المادية للمواد البلاستكية المستعملة فى البناء فى الولايات المتحدة الأمريكية

البلمر	بليون دولار
بولى كلوريد الفينيل	٢,١
الفينوليات	١,٢
اليوريثين	١,١
بولى إيثيلين	٠,٥
بولى استايرين	٠,٤
يوريا و الميلامين	٠,٣
الأكريلات	٠,٣
أخرى	٠,٧

الإستعمالات الرئيسية للمواد البلاستكية فى البناء

اطارات النوافذ – استخدامات فى الإضاءة	الأكريلات
الأنابيب للمياه الباردة و الساخنة	بولى كلوريد الفينيل
أسطح الموائد و المواد الاصقة للأرضيات	الميلامين و اليوريا فورمالدهيد
المواد العازلة للكهرباء	الفينول فورمالدهيد
أسطح الموائد و أحواض الغسيل	بولى إيثيلين تيرفيثالات PET

النوافذ	بولى كاربونات
الأنابيب	بولى إيثيلين
العزل	بولى استايرين
العزل و تغطية الأسطح	بولى يوريثين

المواد اللاصقة و كمياتها المستعملة

	الكميات المستعملة (بليون رطل)
البولى يوريثين	٠,٢٥
الأكريلات	٠,٣٤
الإيبوكسيدات	٠,٣٤
المطاطية	١,٢٧
الفينيلية	١,٥٢
ميلامين يوريا	١,٦١
الفينوليات	٣,١٣
النشا و الدكسترين	٢,٨١
سليكات الصوديوم	٠,٣٩

من هذا الجدول يتبين لنا أهمية البلمرات الكبرى للصناعة و المواد الاصقة لازمة لكل الصناعات تقريبا. مثل الإستخدامات المنزلية ، الإنشاء ، استخدامات صناعية و غيرة.

البوليمرات الغير عضوية (Inorganic polymers)

لقد ثبت أن البوليمرات العضوية لها من المميزات العديدة كما أشرنا من قبل و لكن لها العديد من المشاكل و هذا ما دفع الباحثين لتحضير بوليمرات غير عضوية . و نذكر من عيوب البوليمرات العضوية أن معظمها قابل للإشتعال ماعدا التيفلون (Teflon) و كذلك البوليمرات العضوية المحتوية على النيتروجين تنتج عند الإحتراق سيانيد الهيدروجين السام بالإضافة إلى أن معظمها قابل للكسر عند درجات حرارة منخفضة. و فيما يلى نعطى نماذج لبوليمرات غير عضوية.

١- بوليمر السيليكون (Silicone polymer)

بوليمر السيليكون يمثل أحد البوليمرات الغير عضوية المصنعة و هو عبارة عن سلسلة من السيلكون و الأكسجين كما هو موضح.

$$H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-CH_3$$

و يصنع هذا البوليمر من تميؤ خليط من المركبات $(CH_3)_2SiCl_2$ و $(CH_3)_3SiCl$ بنسبة محدده حيث تتحول مجموعات الكلور إلى مجموعات هيدروكسيل ثم يحصل التجمع من خلال خروج جزيئات ماء كما هو موضح.

$$Cl-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-Cl + 2\,H_2O \longrightarrow HO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-OH + 2\,HCl$$

$$H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-Cl + H_2O \longrightarrow H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-OH + HCl$$

$$H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-OH\;\; HO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-OH\;\; HO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-OH\;\; HO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-OH\;\; HO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-OH \longrightarrow$$

$$H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-CH_3$$

و معتمدا على طول السلسلة و درجة التشعب تختلف صفات البوليمر من الحالة الغازية إلى الحالة الصلبة مرورا بالحالة الزيتية. ويستخدم الأخير فى تلميع فرش السيارات و المصنوعات الجلدية. و هناك استخدامات أخرى يذكر منها تشحيم الساعات و فى الدهانات. و من أهم

استخدامات هذا البوليمر هو استخدامة فى صناعة المطاط حيث له صفات ممتازة فى العزل الكهربى و كغطاء للأسلاك و الموتورات الكهربية و فى المجال الطبى يستخدم السيلكون فى صناعة دهانات ضد الحروق.

٢-الفوسفازين (Phosphazenes)

و استمراراً لجهود الباحثين فى تحضير بوليمرات غير عضوية ذات صفات مميزة تخدم البشرية. تم تحضير الفوسفازين و هو عبارة عن سلسلة من ذرات الفوسفور و النيتروجين كما هو موضح بالشكل التالى ،

```
X      X      X      X      X      X
|      |      |      |      |      |
P=N—P=N—P=N—P=N—P=N—P=N—
|      |      |      |      |      |
X      X      X      X      X      X
```

و يتم تحضير هذه المادة عن طريق بلمرة المادة $(PNCl_2)_3$ تم أستبدال ذرات الكلور بمجموعات أخرى (X) لتعطى بوليمرات بصفات مختلفة. و تتميز هذه البوليمرات بأنها غير قابلة للإشتعال و الأخرى تستخدم فى إطفاء الحرائق.

و هناك بعض منها فى صورة زجاج و الأخرى مطاطية حتى فى درجات الحرارة المنخفضة (حتى عند -95^oC). و تستخدم هذه المواد فى صناعة الأنابيب كبديل للأوعية الدموية (Blood vessels) و قد حققت نجاحاً كبيراً حيث أنها لا تتفاعل مع مكونات الأنسجة الحيوية.

٣- بوليمرات جيدة التوصيل الكهربى

من أشهر هذه النوعية من البوليمرات هو بولى نيتريد الكبريت

-S=N-S=N-S=N-

و يتم تحضير هذا البوليمر من خلال تسخين رباعى الكبريت رباعى النتريد S_4N_4 حيث يتكسر هذا الجزئ الحلقى ليعطى جزئ صغير الحلقة (S_2N_2) و الذى يتبلمر ليعطى بلورات من بولى نيتريد الكبريت $(SN)_x$

```
N=S—N
|     |
S     S    —△→   S=N   —polymerization→   —(S=N)—n
|     |           |  |
N—S=N            S=N
```

و يتميز هذا البوليمر بالقدرة على التوصيل الكهربى و عند درجات حرارة منخفضة (حوالى) يصير شبه موصل.

الفصل التاسع

حقائق عن الحرب الكيميائية

كيمياء أسلحة الحرب الكيميائية وأخطارها وطرق الوقاية والعلاج

كيمياء عوامل الحرب الكيميائية

مقدمة :

شاع بين الجمهور أن عوامل الحرب الكيميائية هي عوامل غازية أو سريعة التطاير هو اعتقاد خاطئ بعض الشئ إذ أن معظم هذه العوامل سوائل أو أجسام صلبة.

وفى الجدول الأول بيان بدرجات غليان وانصهار بعض هذه العوامل .

العامل	الوزن الجزيني	الكثافة	درجة الغليان	درجة الانصهار
أ – عوامل الانصهار				
تابون (GA)	١٦٢,٣	١,٠٧٣	٢٤٦	ـ٤٩
سارين (GB)	١٤٠,١	١,٠٠٨٧	١٤٧	ـ٥٦
سامون (GD)	١٨٢,١٨	١,٠٢٢	١٦٧	ـ٨٠
VX	٢٦٧,٣٦	١,٠٠٨٣	٣٠٠	ـ٢٠
GF	١٨٠,١٤	١,١٣٣	-	ـ١٢
غاز الخردل	١٥٨	١,٢٧	٢٢٨	١٤,٤
اللوزيت	-	-	١٩٠	ـ١٣١
الفسوجين	٩٩	-	٨,٢	ـ١١٨
سيانيد الهيدروجين	٢٧,٠٢	٠,٦٩٧	٢٦	ـ١٤

التأثير السام لعوامل الحرب الكيميائية

يعتمد التأثير السام لهذه العوامل على طريقة التعرض ولما كان التسمم في معظم الأحوال ينتج عن استنشاق هذه العوامل فإن الطريقة المتبعة لقياس سمية هذه المواد هي عن طريق تعيين التركيز القاتل من العامل الكيماوي عند الاستشفاق لمدة دقيقة ويبر عنه بـ ٥٠ L . D وهي الكمية التي ينتج عن استنشاقها لمدة دقيقة ووفاة ٥٠ % من البشر المستنشقين .

وفيما يلي بيان بقيم L.D 50 لبعض عوامل الحرب الكيميائية الشائعة .

العامل	قيمة LD 50(قيم قاتلة أخرى)
١- السارين (GB)	٧٠ – ١٠٠ مليجرام / دقيقة / متر ٣
٢- السومون (GD)	٤٠ – ٦٠ مليجرام / دقيقة / متر ٣
٣- التابون (GA)	١٥٠ مليجرام / دقيقة / متر ٣
٤- VX	٥٠ مليجرام / دقيقة / متر ٣
٥- غاز الخردل (H)	١٥٠٠ مليجرام / دقيقة / متر ٣
٦- الليزيت (L)	١٢٠٠ مليجرام / دقيقة / متر ٣
٧- فوسوجين (GG)	٣٢٠٠ مليجرام / دقيقة
٨ – (AC)HCN	١٠٠٠-٢٠٠٠ مليجرام / دقيقة / متر ٣ الحد الأدنى المحتمل ٢٢ مليجرام / متر ٣

كيمياء غازات الأعصاب

تركيب مركبات الأعصاب الشائعة مبين في الجدول وهي في عمومها مشتقات لحامض الفوسفوريك وتحتوى على مجموعتي الكيل ومجموعة متأينة ، وفي غازات G المجموعة المتائية هي فلورين ما عدا GA حيث المجموعة المتأينة هي مجموعة سيانيد .

و حيث أن تحضير السارين والسومون يتطلب استخدام حمض الهيدروفلوريك وهو يتفاعل مع الزجاج فقد تمت التحضيرات الأولية لهذه الغازات في أوعية من الفضة وذلك مكلف بالطبع .

وجميع أنواع غازات الأعصاب عديمة اللون في الحالة النقية وإن كانت في الحالة الغير نقية تكون صفراء أو بنية ويقال أن غاز التابون له رائحة الفواكه أما الغازات الأخرى فعديمة الرائحة.

غازات الحرب الكيميائية

وتقسم غازات الأعصاب إلى V Agents و G Agents و الأخيرة أقل تطايرا من الأولى .

وصيغتها الكيميائية موضحة فى ملحق الكتاب :

التأثير السام لغازات الأعصاب

تثبط غازات الأعصاب إنزيم أسيتايل كولين استريز acetyl chloin esterase مما يؤدي إلى تراكم الأسيتيل كولين في نهايات الأعصاب مسببا تراكم الإشارات العصبية .

أعراض الإصابة

أ- العينين :

تقل الرؤية كما لو كانت الإضاءة قد خفضت وتحمر العينان بشدة ويصاحب ذلك ألم بالعينين وعند التعرض لجرعة كبيرة تتحجر العينان ويبدوان كالرخام

ب- الجهاز التنفسي :

تسيل الإفرازات الأنفية وتزداد الافرازات عموما في الجهاز التنفسي محدثة سعالا .

ج – الجهاز العصبي المركزي :

يشعر المصاب بالقلق عند التعرض لجرعات خفيفة ويصاب جهازه التنفسي بالشلل عند التعرض لجرعات أكبر .

العلاج

تخلع ملابس المصاب الملوثة و يجرى له تنفس صناعي ويحقن بالأتروبين ٢ ملجم في الوريد أو العضل كل من ١٠ – ١٥ دقيقة حتى تزول الأعراض ويصبح عدد النبضات أكثر من ٩٠ نبضة بالدقيقة وعادة لا يحتاج المصاب أكثر من ٣٠ ملجم .

وتختلف طريقة العلاج حسب الغاز المستخدم :

أ) سارين VX ٢: ملجم اتروبين كل ١٥ دقيقة حتى يحدث atropimization ثم يعطى المصاب ٥ ملجم ديازيبام diazepam بالحقن في الوريد. وحتى ١٥ ملجم وقد يحتاج المصاب جرعة أكبر إذا بدأت التشنجات وتقطير الأتروبين في العين له تأثير مخفف للألم بها .

ب) تابون : يعطى الأتروبين كما في حالة السارين غير أنه غير كاف ولذا تعطي أيضا الأكسيمات Obidoxime بجرعة ٢٥٠ ملجم بالحقن الوريدي البطيء كما يعطى المصاب الديازيبام .

ج) السومان :Soman

سريع الـ aging نتيجة فقد مجموعة cyclohexyl ولذا يعطى الجنود قبل المعركة ٣٠ ملجم من بيريدوستيجين بروميد كل ٨ ساعات مما يزيد الاحتمال ٢٠ %

غاز المستارد

$$\underset{\text{I}}{S(CH_2CH_2Cl)_2} \longrightarrow \underset{\text{II}}{S(CH_2CH_2OH)_2}$$

$$C_2H_5-N(CH_2CH_2Cl)_2$$

HN_1

$$H_3C-N(CH_2CH_2Cl)_2$$

HN_2

$$ClH_2CH_2C-N(CH_2CH_2Cl)_2$$

سمية غاز المستارد

رغم أن نسبة الوفيات من بين الجنود المصابين قليلة من ٢ ـ ٣ % إلا أنه غاز مؤثر على كفاءة عمل الجنود في الميدان وعلى كل فإن سمية هذا الغاز هي عشرة أضعاف سمية غاز الفسوجين وسمية الأخير عشرة أضعاف غاز الكلورين والجرعة القاتلة منه هي : ٠,٠٧ مليجرام/اللتر

التأثير على العينين :

يعتمد التأثير على مدة التعرض ويمكن أن يؤدي التعرض لكميات كبيرة إلى جروح بجسم العين .

التأثير على الجلد :

يتقرح الجلد وقد تحدث عدوى بالجروح وهذه التأثيرات ناتجة عن كون غاز المستارد مادة مؤلكلة Alkylating وتتفاعل مع أحماض الخلية مما يعطل تخليق البروتينات بها وحدوث تشوهات في سلاسل البروتين المخضرة (انظر المعادلات)

التأثير على الجهاز التنفسي :

تحدث جروح داخل الجهاز التنفسي مما ينتج سعالا .

أعراض أخرى : ١-انخفاض ضغط الدم ، ٢ ـ بلبلة فكرية

العلاج :

١- دهن الجروح بـ ١ % كريم Silver sulphodiazine لمنع العدوى في الجروح
٢- كريم Hydrocortisone لتخفيف الحكة itching, (irritation)
٣- لتخفيف الألم استخدمت مركبات مثل البراسيتامول والمورفين
٤- لتخفيف itching الذي يمنع النوم يستخدم Promethazine dimethincline
٥- يجب غسل العينين بالماء وبسرعة في حالة التلوث بها والتأخير في ذلك سوف يدمر العين ويصبح الغسيل بعد ذلك ضارا لأنه يزيد من عمق الجروح.

$S(CH_2CH_2Cl)_2 \xrightarrow{-Cl^-}$ $\oplus$ $S(CH_2)_2$ — CH_2CH_2Cl

O, HN, N, H_2N, N, N

$CH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$

O, HN, H_2N, N, $\oplus$N, N

CH_2CH_2 — $\oplus$S

O, HN, H_2N, N, $\oplus$N, N

$CH_2CH_2SCH_2CH_2$

O, HN, H_2N, N, $\oplus$N, N — O, NH, NH_2, N, $\oplus$N, N

وللعين المصابة يستخدم ما يلي :

أ) محلول ملحي

ب) يستخدم الغازين لمنع الالتصاق

ت) قطرة كلورامفينيكول لمنع العدوى .

ث) قطرة ٢٥ % hyoscine لمنع الالتصاقات .

ج) نظارات سوداء

وعلى كل فإن معظم مصابي غاز المستارد يعيشون نسبة الوفيات ٢ ــ ٣ %

١) تتحسن حالة العين في خلال ٣٨ يوم .

٢) قروح بالجلد تستجيب للعلاج خلال ١٤ ــ ٢١ يوم .

٣) تبقى إصابات الجهاز التنفسي لمدد أطول .

٤) يبقى أن غاز المستارد يكون سرطانات على المدى الطويل شأنه في ذلك شأن باقي Alkylating agents

مركبات الزرنيخ العضوية

أشهرها الـ Lewisite وهو سائل زيتي القوام عديم اللون والرائحة وصيغته الكيميائية

$ClCH=CHAsCl_2$

وقد تم إنتاجه لتفادي المشاكل التي يسببها استخدام غاز المستارد للمهاجمين. حيث أن مدة بقائه في ميدان المعركة أقل مما يسمح بعمل هجوم برى بعد استخدامه ويمتص الـ Lewisite بسرعة من الجلد ويتفاعل العامل السام مع البروتينات المحتوية على sulfydryl group ويأتي تأثيره من ارتباطه بـ dihydrolipoic وهو مكون لـ pyruvate dehydro group يمنع تكون acetyl coenzyme A.

ولم يستخدم الغاز في المعارك ولذا فإن وصف أعراض التعرض يأتي من التعرض بالصدفة للغاز فيقال انه تحدث حكة بالعين وسعال وتسيل الأنف واللعاب وتسيل الدموع بسرعة ويصبح التنفس صعبا وقد يموت المصاب من فشل الجهاز التنفسي و إصابة العين خطيرة للغاية إذ يتبعها العمى وعلاج مركبات الزرنيخ أسهل من علاج غاز الخردل فيطعي المصاب dimercaptal

$$\begin{matrix} CH_2SH \\ | \\ CHSH \\ | \\ CH_2SH \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!As-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-Cl \longrightarrow \begin{matrix} CH_2S \\ | \\ CHS \\ | \\ CH_2SH \end{matrix}\!\!>\!As-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-Cl + 2\,HCl$$

وتغسل الأماكن المصابة بكربونات الصوديوم .

غاز الفسوجين

غاز الفسوجين هو Cl-CO-Cl وهو في درجات الحرارة العادية وتحت الضغط العادى غاز أثقل من الهواء ولا يبقى تأثيره طويلا وبذا فإنه يستعمل لقتل الجنود أو إصابتهم وليس لتعطيل تقدم القوات المعادية ويمتص غاز الفسوجين بسرعة ولا تحدث تأثيرا لحظيا غير أنه بعد عدة ساعات يمكن أن تحدث الوفاة نتيجة فشل الجهاز التنفسي حيث يغرق المصاب فى إفرازات رئتيه. وقد كان من المعتقد أن التأثير السام ناتج من انطلاق غاز حامض HCl غير أن هذا الاعتقاد ثبت خطأه نتيجة لدراسات Potts ويعتقد الآن أن سبب تأثيره السام هو قدرة المركب على التفاعل مع العديد من المركبات الحياتية المحتوية على مجموعات الأمين والهيدروكسيل أو النيو هيدروكسيل

$$Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + RNH_2 \longrightarrow Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHR + HCl$$

$$Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHR \xrightarrow{RNH_2} RHN-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHR$$

$$Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{2R'OH} R'O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR'$$

$$Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{2R''SH} R''S-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-SR''$$

علاج الإصابة:

الراحة مع استخدام أقنعة الأكسجين كما يعطى المصاب بأسرع ما يمكن methylprednisolone sodium succinate على الوجه التالي :

١٥ دقيقة بعد التعرض ٢٠٠٠ ملجم

٦ ساعات بعد التعرض ٢٠٠٠ ملجم

١٢ ساعة بعض التعرض. ٢٠٠٠ ملجم

ويستمر العلاج كل ١٢ ساعة لمدة من يوم إلى خمسة أيام معتمدا على حالة المصاب.

غازات الدم

أهمها HCN, BrCN, ClCN و الاسم قد يقود للاعتقاد أن هدف هذه الغازات هو الدم إلا أن هذا الاعتقاد في الواقع خاطئ حيث أن تأثير هذه العوامل الأساسي هو تثبيط cytochrome oxidase مما يمنع تمثيل الأكسجين على مستوى الخلية وبذا يتراكم حامض اللاكتيك وتموت الخلية.

وإذا ما كان التعرض للغاز أقل من التركيز القاتل فإن أخلاء المصاب من المكان مع التهوية كاف جدا يسترد عافيته

وعلى كل فإنه نتيجة تأثير السيانيد السريع فقد درست بعض المواد لزيادة التحمل مثل ٤ ـ امينوبربيوفيتون

وقد وجد أن هذه المواد تزيد الاحتمال لغاز سيانيد الهيدروجين .

المواد المستخدمة لفض الشغب:

هى مواد مسببة للدموع هدفها فقط فض الشغب و لا تقتل.

و أول هذه المواد استخدمت فى باريس عام ١٩١٢ و هى:-

الإيثايل كلورو اسيتات $ClCH_2CO_2Et$

و أكثر هذه المواد شيوعا الآن هو CS و قد حضر لأول مرة بواسطة Corson and staghton فى عام ١٩٢٨ و هو غير قاتل حتى بالتركيزات الكبيرة.

الأثر البيئي لاستخدام الكيماويات وتصنيعها ومبادئ علم الكيمياء الخضراء

نمت الصناعات الكيميائية نمو هائلا خلال القرنين الماضيين وأصبحت قسما رئيسيا من اقتصاديات جميع دول العالم المتقدم والجدول رقم ١ يبين أكبر منتجى الكيماويات في العالم من حيث حجم المبيعات في عام ١٩٩١

الدولة	المبيعات (بلايين الدولارات)
الولايات المتحدة	٢٨٥
اليابان	١٨٠
ألمانيا	١٠٠
فرنسا	٦٥
المملكة المتحدة	٥٠
إيطاليا	٥٠

ويعمل حاليا فى الولايات المتحدة فقط في الصناعات الكيميائية حوالي مليون شخص ورغم أن الصناعات الكيميائية صناعةآمنة إذا ما قورنت بغيرها حيث مازالت مناجم الفحم هي اخطر عمل في الولايات المتحدة بحيث قتل ٤٧ شخص خلال العمل في عام ١٩٩٥ في الولايات المتحدة بينما عدد الإصابات غير المميتة في صناعة الكيماويات في ذات الدولة عام ١٩٤٦ كانت ٤.٨ كل مائه عامل مقارنة بالنسبة ٥ % من وفيات العمل في الصناعة وفي عام ١٩٩٧ وجد أن حوادث الصناعات الكيميائية في الولايات المتحدة هي فقط ٠,٣٧ حادثة لكل ١٠٠,٠٠٠ ساعة عمل غير أن صورة علم الكيمياء لدى العامة أصبحت حاليا سيئة للغاية فنتيجة للإعلام غير العلمي يعتقد البعض أن جميع الكيماويات مسرطنة وضاره بالصحة وأن الاحتباس الحراري وما قد يكون أدى إليه من كوارث الأعاصير مثل كاترينا وريتا هى ناتج استخدام الكيماويات.

ولذا وقبل أن نسرد مجهودات الكيميائي للعمل مع مراعاة البعد البينى فيما يعرف بعلم الكيمياء الخضراء نود أن نبين بجلاء أن علم الكيمياء قد ساهم بلا أدنى شك في زيادة متوسطات الأعمار ورفاهية البشر وأن الطبيعة تنتج أيضا مواد خطيرة فمثلا أفلا توكسين ب١ يفرز طبيعيا وهو مادة شديدة السمية كذلك عقار الهلوسة المعروف بحامض اللسرجيك وتحتوى بعض الأسماك

على سم تبتردوكسين القاتل كذلك فإن خلاصة السافارس التى تستخدم لإعطاء البيرة طعمها المميز تحتوى على السفارول المسرطن كذلك تحتوى اللحوم المشوية على الأمين

3,8-Dimethyl-3H-imidazo[4,5-f]quinoxalin-2-ylamine

كما تحتوى الأسماك على الأمين 3-Methyl-3H-imidazo[4,5-f]quinolin-2-ylamine وكلاهما مسرطن

ومازال التدخين هو اكبر مسرطن على المستوى العالمى فيتسبب في ٣ مليون وفاه سنويا على مستوى العالم وفي الولايات المتحدة فإن ١٢ % من حالات سرطان الرئة يسببها انبعاث غاز الرادون. وحقيقة فإن ٨٠ % من السرطانات البنية سببها طريقة الحياة (هناك عامل جينى أيضا) فإنه بالإضافة للسرطانات الناتجة من التدخين والكحول فإن هناك سرطانات تنتج من التغذية بغذاء دهنى أو عدم أكل الفواكه والخضروات بما تحتويه من مضادات الأكسدة مثل Reveratrol الموجود بالعنب.

ربما كان ملح الطعام القاتل الأكبر في عصرنا فهو يسبب ضغط الدم الذي يعانى منا حوالى ٥٠ مليون أمريكي حيث تقترح أكاديمية العلوم الأمريكية تخفيض استهلاك الملح إلى ٦ جرام يوميا (٢,٤ جرام) صوديوم وهذا يعنى عدم استهلاك الأغذية المحضرة في السوق مثل الشوربة والأسماك المدخنة وصلصة الصويا(١٨ % ملح) رغم أنه إذا ما راعى المستهلك تناول كميات مناسبة من الأغذية المحتوية على الكالسيوم والماغنيسيوم فإن الإقلال من الملح قد لا يكون ضروريا مثلما أظهرت دراسة عام ١٩٩٨ فى مجلة (Science, **281**, 933, 1998) والجدول يبين الوفيات الممكن تجنبها في الولايات المتحدة عام ١٩٩٦ .

الوفيات الممكن منعها سنوياً

التدخين	430.700
الكحول	100.00
التدخين السلبى	53.000
حوادث السيارات	43.300
مرض نقص المناعة	37.500
الإنتحار	24.926
الحريق	3.200
الكوكايين	4.202
الهيروين و المورفين	4.175
الرادون لغير المدخنين	2.500

بعد هذه المقدمة نأتي للسؤال عن ما أدى إلى الشعور العام بخطورة الصناعات الكيميائية

ربما نبدأ من البداية حيث أدى تحضير الصودا اللازمة لصناعة النسيج إلى موت الزراعات المحيطة بالمصانع وتضرر السكان المحليين مما أدي إلى إصدار أول قانون بيئي يلزم صناع الصودا على تكثيف ٩٥ % من حمض الهيدروكلوريك الذي يطلقونه في الهواء ثم كان استخدام الـ DDT وما أدي إليه من تناقص أعداد الطيور حيث يرق قشر بيضها فتنكسر خلال إخراجها كذلك خنوثة الذكور وولادة بعض الحيوانات بأعضاء جنسية ناقصة ثم اكتشاف يتراكم فى السلسلة الغذائية و ينتقل من مكان إلة أخر و هو ما أدى ليس فقط إلى حظره بل حظر جميع المركبات المماثلة وهي ما يطلق عليها الملوثات العضوية النباتية وفيما يلى القائمة الحمراء لهذه الملوثات .

القائمة الحمراء للكيماويات

القائمة الحمراء	مرشح للقائمة الحمراء
Aldrin	2-Amino-4-chlorophenol
Atrazine	Anthracene
Azinphos methyl	Azinphos ethyl
Cadmium and its compounds	Biphenyl
DDT (including metabolites DDD and DDE	Chloroacetic acid
1,2-Dichloroethane	2-chloroethanol
Dichlorvos	4-Chloro-2-nitrotolune
Dieldrin	Cyanuric chloride
Endosulfan	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (including salts and esters)
Endrin	Demeton-O
Fenitrothion	1,4-dichlorobenzene
Hexachlorobenzene	1,1-Dichloroethylene
Hexachlorobutandiene	1,3-dichloropropan-2-ol
γ-Hexachlorocyclohexane	1,3-dichloropropene

Malathion	Dimethoate
Mercury and its compounds	Ethylbenzene
PCBs	Fenthion
pentachlorophenol	Hexachloroethane
Simazine	Linuron
Trichlorobenzene (all isomers)	Mevinphos
Trifluralin	Parathion (including parathion methyl)
triorganotin	Pyrazon 1,1,1-trichloroethane

ثم حدث بعد ذلك مرض ميناماتى نتيجة تسرب الزئبق إلى النهر في اليابان وتلوث دهون الأسماك بالميثيل زئبق HgMe و عاصر ذلك كارثة عقار الثاليدوميد والذي أدي استخدامه إلى ميلاد ٨٠٠٠ طفل مشوه في ٤٦ دولة ثم كارثة تسرب ميثيل أيزوسينات عام ١٩٧٢ في الهند وقد لجاء ضحايا الصناعات الكيميائية إلى القضاء وذلك أدي إلى إفلاس Johns Maville في عام ١٩٨٢ للأسبستوس و A. H. Robins في عام ١٩٨٥ لأجهزة منع الحمل و شركة Dow Corning عام ١٩٩٥ للثدي الصناعي.

وقد أصبحت شركات الدواء الأمريكية قلقة من احتمال مقاضاتها بسبب أدوية أو طعوم الأطفال و قد أدى ذلك إلى خروج كثير من شركات الكيماويات من السوق بدلا من إجراء بحوث لإنتاج منتجات أكثر أمانا. وقد أدى ذلك بالكونجرس الأمريكى لإصدار قانون يضع حدودا لدعاوى التعويض مما عاد بكثير من الشركات للاستمرار ثانية في الأبحاث غير أن الحاجة لتغيير استراتيجيات العمل في الصناعة الكيميائية أصبحت واضحة.

ففى القرن العشرون كانت الاستراتيجية العامة كما يلي

١) أبدأ بأحد الكيماويات البترولية .
٢) أذب المواد الأولية في مذيب .
٣) أضف الكواشف .
٤) أجرى التفاعل كي نحصل على مادة وسيطة
٥) كرر الخطوات ٢ – ٤ حتى تحصل على الناتج النهائي .
٦) تخلص من كل المنتجات الثانوية بإلقائها كقمامة .
٧) أعد استخدام المذيب إن كان ذلك اقتصاديا .

٨) أنقل المنتج إلى كل أرجاء البسيطة لتخزينه .

٩) أطلق المنتج إلى البيئة بدون دراسة كافية لأثرة على المدى الطويل .

أما في القرن الواحد والعشرون فإن الاستراتيجية العامة لابد من أن تتغير كما يلي :

١) تصميم المنتج كي يكون أمنا قدر المستطاع بيئيا (قابل للتحلل بيولوجيا أو بيئيا)

٢) صنع المنتج من مواد أولية متجددة (نواتج التخمر - النشا - السليلوز – الزيوت النباتية)

٣) استخدام عامل وسيط ذا عمر طويل أو عامل وسيط بيولوجي (إنزيم مثلا) .

٤) لا تستخدم مذيب أو استخدام أقل كميه ممكنة من مذيب قابل لإعادة التشغيل

٥) استخدام أقل عدد ممكن من الخطوات .

٦) حاول الإقلال من النفايات بمراعاة الاقتصاد الذري .

٧) حاول قدر الإمكان استخدام مصادر طاقة متجددة (الطاقة الشمسية – الطاقة الكهربية – طاقة الرياح).

٨) صنع فقط المنتج قدر ما هو مطلوب وأقرب ما يكون المكان الاستهلاك .

٩) إن هذه الاستراتيجية هي الأساس في علم الكيمياء الخضراء الذي يُركز على الإقلال من استهلاك المواد الأولية – الطاقة- النفايات .

وذلك من مراعاة الاقتصاد الذري على سبيل المثال ولذا تم تطوير طريقة تحضير الفينولات من الطريقة المبينة في المعادلة ١ والتي تنتج كم كبير من النفايات إلى الطريقة ٢ والتي تنتج الفينول والأستون وكلاهما مطلوبان في السوق.

$$C_6H_5SO_3Na + 2NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O \qquad (1)$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2COOH \longrightarrow C_6H_5OH + CH_3COCH_3 \qquad (2)$$

كذلك تتم الآن محاولة تطويع تفاعلات الإضافة بدلا من تفاعلات الاستبدال وذلك مراعاة للاقتصاد الذري.

ويعاد النظر الآن في تفاعلات النيترة بالطرق التقليدية معادلة ٣ نتيجة خليط من حامض النيتريك والكبريتيك كنفايات حيث يجب استخدام زيادة من أي منهما إلى استخدام الزيوليت كعامل وسيط مع استخدام كمية محسوبة من خليط من حامض النيتريك وأندريد حامض الخليك

$$R\text{-}C_6H_5 \xrightarrow{HNO_3/H_2SO_4} R\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \quad + \text{ نفايات زيادة من الحامض} \qquad (٣)$$

$$R\text{-}C_6H_5 \xrightarrow[\text{Zeolite}]{Ac_2O/HNO_3} R\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2$$

كذلك فإن تفاعل فريدل كرافت للأسيله يعاد دراسته وهكذا.

أما عن المذيبات فإن هناك دراسات على التفاعلات في غير وجود مذيب أو باستخدام الماء كمذيب .

وعن استهلاك الطاقة فإن هناك عودة إلى دراسة إمكان استخدام الكهرباء و من الجدير بالذكر أنه رغم انه كولب قد نشر أول بحث في هذا المجال منذ أكثر من مائه وخمسون عاما فقد ترك هذا الاتجاه حتى قامت شركة مونسانتو قد بتحضير الأديبو نيتريل من الأكريلونيتريل باستخدام الطاقة الكهربية

$$RCO_2Na \xrightarrow{e^-} R\text{—}R + Na_2CO_3$$

تفاعل كولب

$$CH_2{=}CH\text{-}CN \xrightarrow[\text{energy}]{\text{electric}} NC\text{-}CH_2CH_2CH_2CH_2\text{-}CN$$

تحضير مونسانتو للأديبونيتريل

وهناك عودة لدراسة إمكان استخدام الطاقة الشمسية في التفاعلات الكيميائية وكذلك هناك دراسات مازالت تحت البحث لاستخدام طاقة الميكروويف ونأمل أن نرى مستقبلا صناعات كيميائية خضراء توفر الوظائف للبشر وترتفع مستوى حياتهم وتنظر أيضا للمستقبل والأجيال القادمة.

ملحق بالمركبات الواردة فى هذا الكتاب

الفصل الأول

العطور

الكامفور

CH_3 H_3C CH_3 O

1,8,8-Trimethyl-bicyclo[3.2.1]octan-2-one

سيس – ٣ – هكسانول

H_3C OH

ألفا-إينون

H_3C CH_3 CH_3 O CH_3

α-Inone

بيتا-إينون

H_3C CH_3 CH_3 O CH_3

β-Inone

إيجونول

OH OCH_3

الفانليا

OH OMe CHO

الليمونين

CH_3 CH_3

الكارفون

CH_3 O H_3C CH_2

الياسمين

CH_3 O

Cis-jasmone

CH_2COOCH_3 O

Methyl cis-jasmonate

CH_3 O

trans-jasmone

ألفا أميل سينام ألدهيد

$(CH_2)_4CH_3$ CHO

هيدروكسى سينام ألدهيد

HO CHO

الكينولين

N

الجيرانيول

CH_2OH

Geraniol

سيترونيلول
citronellol

فنيل أيثانول

المسك
Muscone

سيفيتون
Civetone

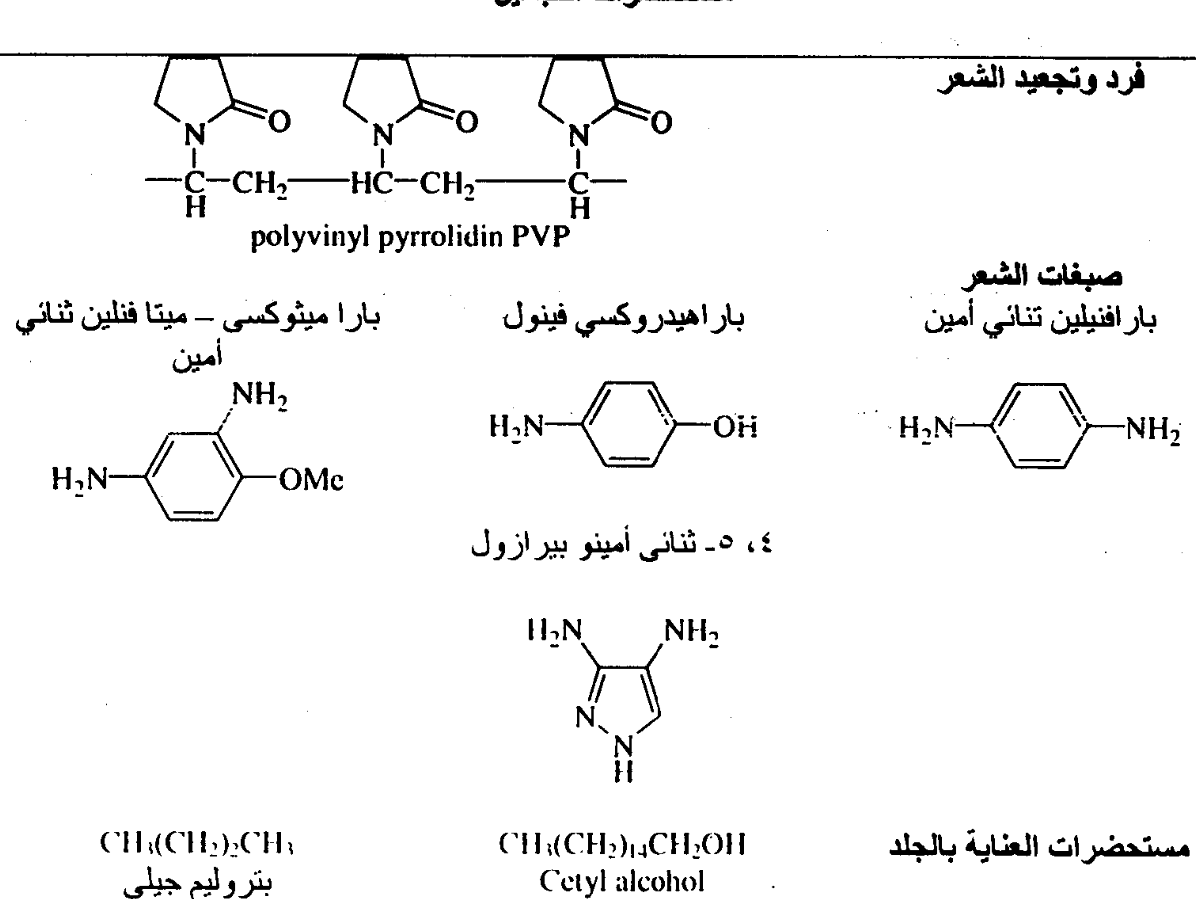
فينيل إيثايل أمين
Phenylethylamine

Yohimbine

الفصل الثانى

مستحضرات التجميل

فرد وتجعيد الشعر



لانولين

$C_{17}-C(=O)-OC_{27}H_{45}$

lanolin

شمع النحل

$CH_3(CH_2)_{14}-C(=O)-O(CH_2)_{29}CH_3$

Myricyl palmitate

زبده الكاكاو

$CH_2O-C(=O)-(CH_2)_4CH_3$

$CHO-C(=O)-(CH_2)_{10}CH_3$

$CH_2O-C(=O)-(CH_2)_{16}CH_3$

Coca butter

دهانات صبغ الشمس

$CH_2OH-C(=O)-CH_2OH$

dihydroxyacetone

$H_2N-C_6H_4-COOH$

p-Aminobenzoic acid

$Me_2N-C_6H_4-C(=O)OC_8H_{17}$

Octyl dimethyl-p-aminobenzoic acid

OH, CO_2H

Salicylic acid

OH, $C(=O)NH(CH_2)_3N(CH_3)C_{12}H_{25}$

Salicylamide derivative

$MeO-C_6H_4-CH=CH-CO_2H$

p-methoxy cinnamic acid

$MeO-C_6H_4-CH=CH-C(=O)-NH(CH_2)_3N(CH_3)C_{12}H_{25}$

p-methoxy cinnamamide derivative

دهان الشفاه

H_2N

β-naphthylamine

NH_2, $-N=N-$

FD & C yellow No. 3

NH_2, H_3C, $-N=N-$

FD & C yellow No. 4

HO, SO_3Na, NaO_3S-, $-N=N-$, SO_3Na

FD & C Red No. 2

HO$-$, $-N=N-$, $-SO_3Na$

FD & C orange No. 1

β-carotene

الفصل الثالث

العقاقير

زيت الكافور

Ricinine (purgative)

كوكايين (منشط)

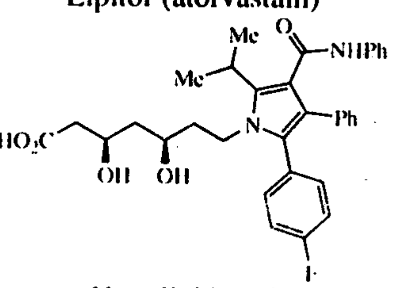
تتراهيدروكابيبول (من الحشيش)
عقار هلوسة

المورفين (مخدر)

مخفض للكوليستيرول

أكثر ٢٣ دواء مستخدم في الولايات المتحدة عام ١٩٩٩

Lipitor (atorvastain)



Hypolipidaemic

Zocor (simvastain)

Hypolipidaemic

Losec/prilosec (omeprazole)

Gistrointestinal proton pump inhibitor

Claritin (loratadine)

antihistamine

Norvasc (amlodipine)

Calcium antagonist

Mevalotin/
pravachol (pravastain)

Hypolipidaemic

Vasotec (enalaprile)

ACE inhibitor

Prozac (fluoxetine)

Antidepressant

Prozac (fluoxetine)

antihistamine

Zyperxa (olanzapine)

Antipsychotic

Zoloft (sertraline)

Antidepressant

Seroxat/Paxil (paroxetine)

Antidepressant

Prevacid (lansoprazole)

Proton pump inhibitor

Augmetin (amoxicillin + clavulanic acid)

Penicillin antibiotic

Taxol (paclitaxell)

Anti-cancer

Celebrex) celecoxib)

Cox-2 inhibitor, analgesic

Ciprobay (ciprofloxacin)

Antibiotic

Glucophage (metformin)

Anti-diabetic

Cozaar /Hyzaar (losartan)

Angiotensin II antagonist

Risperdal (risperidone)

Antipsychotic

Zithromax (azithromycin)

Macrolide antibiotic

بارا اسيتيل- بارا أمينو فيتول

$NHCOCH_3$

OH

الأسيتانيليد

$NHCOCH_3$

الأسبرين أو أسيتيل حامض السلسليك

$COCH_3$

O O

OH

المورفين

Me O

N

Cl

مضادات البكتريا

NaO_3S NMe_2 H_2N SO_3Na

N=N N=N

NaO_3S SO_3Na

١

NaO_3S NH_2 SO_3Na H_2N SO_3Na

N=N N=N

NaO_3S SO_3Na

٢

NH_2

$^{\ominus}O-As(=O)ONa$

٣

$NHCH_2CO_2Na$

As

n

٤

OH

NH_2

As

n

٥

المضادات الحيوية التقليدية

NH_2

$H_2N-N=N-SO_2NH_2$

٦

prontosil rubran

$H_2N-SO_2NH_2$

٧

الفولات

O

OH

H

N

NH

N

N

H

H

CO_2H

CO_2H

H_2N

N

N

H

٩

٤ ـأمينو حمض بنزويك

H_2N-CO_2H

$H_2N-SO_2-\overset{H}{N}-$

١١

HO_2C-SO_2-N

١٢

Me$-SO_2-\overset{H}{N}-$

O

HN

Me

١٣

البنزيل بنسلين

H H H

N S Me

O Me

N

O

CO_2H

الفنوكس بنسلين

H H H

N S Me

O

O Me

N

O

CO_2H

الأمينو بنسلين

امبيسلين

Ampiciline

سيفالوسبورين

اموكسيسيلين

Cephalosporine

Amoxycilline

الكلورو امفينكول

٢١

مضادات الفيروسات

تركيب مضادات الفيروسات

Valaciclovir

Acyclovir-L-valine este

Acyclovir

9-(2-Hydroxyethoxymethyl) guanine

Lobucavir

N/A

Famciclovir

9-(4-acetoxy-3-acetoxymethylbut-1-yl)-2-amino purine

Trifluridine

2"-Deoxy-5-trifluoromethyluridine

Idoxuridine

2"-Deoxy-5-iodouridine

Vidarabine

1-β-D-Arabinofuranosyladenin

Cidofovir

9-(3-Hydroxy-2-phosphonylmethoxypropyl)cytosine

Ganciclovir

9-(1,3-Dihydroxy-2-propoxymethyl)guanine

Zonavir

1-β-D-Arabinofuranosyl-5-propynyluracil

Sorivudine

1-β-D-Arabinofuranosyl-5-E-bromovinyluracil

Didanosine

2',3'-dideoxyinosine

Zalcitabine

2',3'-dideoxycytidine

Zidovudine

3'-azido-3'-deoxythymidine

I, O, NH, O, N, HO, O, F, OH
1-β-D-2'-deoxy-2'-fluoro arabinofuranosyl-5-iodouracil

HO, S, O, N, O, N, NH_2
N/A

Stavudine
O, Me, NH, HO, O, N, O
2',3'-didehydro-3'-deoxythymidine

Saquinavir
O, NH_2, O, OH, N, N, H, N, H, O, N, O, N, H
N /A

Virazole
O, N, NH_2, HO, O, N, N, OH, OH
1-(β-D-ribofuranosyl)-1,2,4-triazole 3-carboxamide

Ritinovir
S, O, H, N, O, OH, Ph, O, N, H, H, N, CH_3, S, N, Ph, H_3C, CH_3, O
N /A

Indinavir
OH, O, OH, N, N, N, N, H, O, N, H
N /A

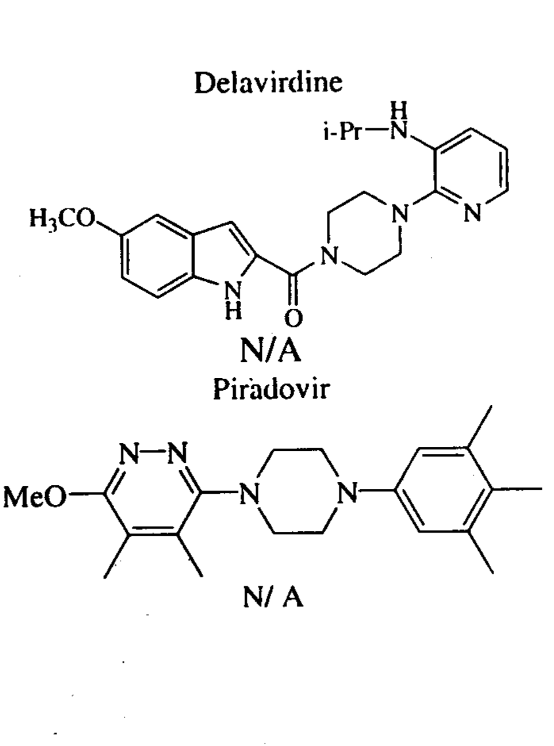
Nervirapine
H_3C, HN, O, N, N, N
N /A

Nelfinavir
S, Me, O, O, H, N, t-Bu, HO, N, H, OH, N, H, H
N /A

Foscarnet

HO–P(=O)(OH)–C(=O)OH as $Na^{\oplus}$ $^{\ominus}$O–P(=O)($O^{\ominus}$)–C(=O)$O^{\ominus}$ $Na^{\oplus}$ $Na^{\oplus}$

Phosphonoformic acid, sodium salt



Zanamivir

HO OH H HO O AcHN CO_2H HN NH_2 HN

N/ A

Enviroxime

N NH_2 N SO_2iPr HO N

Rimantadine

H_3C NH_2

α-methyl-1-aminomethyladamantane

Amantadine

NH_2

1-aminoadamantane

Disoxaril

N O O—$(CH_2)_7$ CH_3 N O

N/ A

العلاج الكيميائي للطفيليات

praziquiantel

N O N O

ثيندازول

NO_2 N N–$CH_2CH_2CO_2CH_2CH_3$ CH_3

المترونيدازول

NO_2 N N–CH_2CH_2OH CH_3

Metronidazole

لأرثميزمين

CH_3 H H_3C O O O O H H CH_3 O

الكينين

HO N MeO N

quinine

Pyrimethamine

H_3C N NH_2 N Cl NH_2

الكلورو كوينين

Cl N HN $N(Et)_2$ CH_3

primaquinine

$H_2N(CH_2)_3$ CH_3 NH MeO N

Chloroguanidine

HN NH Cl NH NH HN CH_3 H_3C

$(CH_2)_3CH_3$ $(CH_2)_3CH_3$ HO Cl F_3C Cl

Cycloguanil

H_2N N Cl N NH_2 N

أدوية علاج ضغط الدم

١ـ مدرات البول

Ethacrynic acid

H_3C Cl Cl O O CO_2H

Bumetanide

O H N CH_3 H_2NO_2S CO_2H

Furosemide

Cl H N O H_2NO_2S CO_2H

Muzolimine

O, Cl, Cl, H, C, N, CH_3, N, NH_2

Azosemide

CH_3, Cl, H, N, S, H_2NO_2S, N, N, N, HN

Torsemide

H, N, N, H_3C, O_2S, $HN-CONHCH(CH_3)_2$

Piretanide

N, O, H_2NO_2S, CO_2H

٢- الثيازيد

H, N, R_6, R_3, N, H_2NO_2S, S, R_2, O

$R_2 = H, R_3 = H_2C-$(phenyl) $R_6 = CF_3$

Bendroflumethiazide
(naturetin)

$R_2 = H, R_3 = CH_2SCH_2-$(phenyl)
$R_6 = Cl$ (unsaturated between C3 and N4)

Benzthiazide
(exna)

$R_2 = R_3 = H, R_6 = Cl$
(unsaturated between C3 and N4

hlorothiazide

$R_2 = R_3 = H, R_6 = Cl$

Hydrochlorothiazide
(hydrodiuril)

$R_2 = R_3 = H, R_6 = CF_3$

Hydroflumethiazide
(saluron)

$R_2 = CH_3, R_3 = CH_2Cl, R_6 = Cl$

Hydroflumethiazide
(enduron)

$R_2 = CH_3, R_3 = CH_2SCH_2CF_3, R_6 = Cl$

Polythiazide
(Renese)

$R_2 = H, R_3 = CHCl_2, R_6 = Cl$

Trichloromethiazide

Indapamide
(Loxol)

H_3C, O, H, Cl, C, N, N, H_2NO_2S

Chlorthiazidone
(Hygroton)

OH, SO_2NH_2, NH, Cl, O

Quinethazone
(Hydromox)

Metolazone
(mykrox, Azroxlyn)

Triamterene

Amiloride

Canrenone

٣- الدوستيرون

Spironolactone

٤ ـمغلفات قنوات الكالسيوم

Amlodipine (Vorvasc)

Potassium canrenoate

Bepridil (Vascor)

Verapamil, (Calan, Isoptin, Verelan)

Felodipine (Plendil)

H_3COOC, $COOCH_2CH_3$, Cl, Cl, H_3C, N, H, CH_3

Diltiazem

OCH_3, S, H, H, $OCOCH_3$, N, O, $CH_2N(CH_3)_2$

Nicardipine (cardene)

H_3C, H, N, CH_3, H_3COOC, $COOCH_2CH_2N$, CH_3, NO_2

Isradipine (Dynacirc)

N, O, N, H_3COOC, O, C, O, CH_3, CH_3, H_3C, N, H, CH_3

Nimodipine

H_3C, H, N, CH_3, $(H_3C)_2HCOOC$, $COOCH_2CH_2OCH_3$, NO_2

Nifedipine (Adalta, Procardia)

H_3C, H, N, CH_3, H_3COOC, $COOCH_3$, NO_2

أدوية تؤثر على الرنين

Benazepril

C_2H_5OOC, H, C, N, H, H, O, CO_2H

Captopril

HO_2C, CH_3, N, HS, C, H, O

Lisinopril

NH_2, CO_2H, CO_2H, $(CH_2)_4$, N, N, H, H, H, O

Enalapril

HO_2C, C_2H_5OOC, CH_3, N, C, N, C, H, H, H, O

Quinapril

HO_2C, $C_2H_5O_2C$, CH_3, N, N, H, H, H, O

Fosinopril sodium

O O COONa P O N C_2H_5OOC $CH(CH_3)_2$

Ramipril

HO_2C $C_2H_5O_2C$ CH_3 N N H H H H O H

Losartan

Cl N OH n-butyl N N N N N K

Spirapril

HO_2C $C_2H_5O_2C$ CH_3 N N S H H H O S

هيداليزين

$NHNH_2$ N N

موسعات الشرايين

نيتروبروسيد الصوديوم

CN CN NC— Fe ON CN 2 Na

أدوية وعقاقير أخرى

آلوبيورينول (علاج مرض النقرص)

NH N O N N H

Allopyrinol

Vigra (sildenafeil)

(علاج مشاكل الإنتصاب)

O Me O HN N N N O_2S N N Me

الفاليوم

Me, N, O, Cl, N

Diazepam (Valium)

HN, O, O, HN, O

Phenobarbitone

Nitrous oxide

O, N, N

Entfuran

F F F, H—C—C—O—C—H, Cl F F

Halothane

F Br, F—C—C—H, F Cl

Bupiracaine

NH, N, O

benzocyine

H_2N, O, O, Me

الفصل الرابع

كيماويات الزراعة

أولا مبيدات الحشائش

١ H-Indol-3-yl)-acetic acid

CH_2CO_2H

N, H

١

٢ & ٤ ثناني كلورو فينوكسى حامض الخليك

O, CH_2CO_2H, Cl, Cl

٢- ميثايل-٤-كلورو فينوكسى حامض الخليك

O, CH_2CO_2H, CH_3, Cl

الأرثو كريزول

OH, CH_3

(o-crysol)

$O-CH_2CH_2CH_2CO_2H$, Cl, Cl

MCPB

$O-CH_2CO_2H$, Cl, Cl, Cl

2,4,5- TCPA

2,4,5-(Trichloro-phenoxy)-acetic acid-

Diuron

Me, H, N, N, Me, Cl, Cl, O

Monuron

Me, H, N, N, Me, Cl, O

Tebuthiuron

N—N, O, Me, Me, Me, S, N, NH, Me, Me

Diquate

N, N, ⊕, ⊕, ⊖ 2Br

Paraquate

Me—N⊕, ⊕N—Me, ⊖ 2Cl

Amitrole

NH_2, N, N, N, H

Asulan

SO_2NHCO_2Me

NH_2

Chlorosulfuron

Cl, SO_2, H, N, H, N, N, OMe, O, N, N, CH_3

ثانيا : المبيدات الحشرية

N, NH

O, R, O, O, H, CH_3, H_3C, H, R, H_3C, CH_3

٢

Resmethrin

O, O, O, H, CH_3, CH_3, H_3C, CH_3

Cypermethrine

CN, O, O, O, H, Cl, Cl, H_3C, CH_3

tefluthrine

CF$_3$ Cl H H H_3C H_3C O O F F F F F

Fenvalerate

H_3C CH_3 O Cl O CN O

Dieldrin

Cl Cl Cl Cl Cl Cl

اليندال

Cl CCl_2 Cl O Cl Cl

الدرين

Cl Cl Cl Cl Cl Cl

الباراثيول

H_3C S O P O O NO_2 H_3C

ملاثيون

CH_3 S O P CO_2Et S O CO_2Et CH_3

Carbaryl

O O NHMe

5-Chloro-2-methyl-cyclohexane carboxylic acid tert-butyl ester

CH_3 O Cl O CH_3 H_3C CH_3

الجاذب الجنسي لإصطياد ذبابة الفاكهة في البحر الأبيض المتوسط

4-Allyl-1,2-dimethoxy-benzene

MeO MeO

6-Methyl-4-(2-pyridin-3-yl-vinyl)-4,5-dihydro-2H-pyridazin-3-one

3-N,N-Trimethyl-benzamide

ثالثا : مضادات الفطريات

داى ثيوكاربمات

الزينب

مانيب

الفصل الخامس

إضافات الطعام

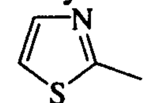
أولاً مكسبات الرائحة و الطعم

مشتقات الثيازول فى الطعام

Thiazole

Pyridine-like

2-Methylthiazole



Green vegetable

2-Isobutylthiazole

Green tomato leaves, wine

2-Acetylthizaole

Nutty, cereal, popcorn

2,4-Dimethyl-5-vinylthiazole

Nutty

benzothiazole

Quinoline-like, rubber-like

مشتقات البيرول فى الطعام

2-Formylpyrrole

Roasted peanuts

2-Acetylpyrrole

2-formyl-1-methylpyrrole

1-Furfurylpyrrole

2-Acetyl-1-methylpyrrolidine

Bread-like

Pyrrolidine

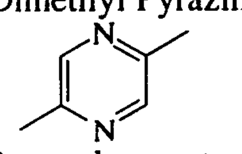
Amine-like

مشتقات البيرازين فى الطعام

2,6-Dimethyl- Pyrazines

Chocolate

2,5-Dimethyl Pyrazines



Roasted peanuts

2-Methyl- Pyrazines

Roasted peanuts

2-Isopropyl-3-methoxy-Pyrazines

Potatoes

Acetyl Pyrazines

Roasted corn

2,5-Dimethyl-3-ethyl Pyrazines

lard

2-Isobutyl-3-methoxy- Pyrazines

Hot paprika (red pepper

2-sec-Butyl-3-methoxy-Pyrazines

سيترال

CHO + CHO

Musk ambrette

CH_3, O_2N, NO_2, $O-CH_3$, $C(CH_3)_3$

Musk-like

من مكسبات الرائحة المصنعة

Ethyl vanillin

CHO, $O-CH_3$, OH

Sweet after vanilla

(2 to 4-times stronger than vanillin)

α-amino cinnamic aldehyde

$(CH_2)_4CH_3$

HC=C

CHO

Floral, jasmine and lilies

Allyl phenoxyacetate

O

O

O

CH_2

Fruity, pineapple-like

Resorcinol-dimethylether

H_3C

O

O

CH_3

Sharp, penetrating, fruity

hydroxycitronellal

CHO

HO

Sweet, flowery, liliaceous

6-Methyl coumarin

H_3C

O

O

Dired, herbaceous

Anisylacetone

$CH_2CH_2COCH_3$

O

CH_3

Sweet, flowery, fruity

Propenylguaethol (vanatrope)

OH

O

CH_3

H_3C

Phenolic, anise-like

β-Naphthyl methylketone

O

CH_3

After orange flowers, strawberry-like

السكارين

O

NH

S=O

O

Piperonyl isobutyrate

O

O

O

H_2C

O

CH_3

CH_3

Sweet, fruity, after berry fruity

مشتقات النيترو أنيلين

OR, NH_2, NO_2

الديولين

C_2H_5O—C₆H₄—$NHCONH_2$

(5-Benzyl-3,6-dioxopiperazin-2-yl)-acetic acid

HO_2C, NH, HN, O, O

مكسبات اللون

حامض السكسينيك

$H_2C—COOH$
$H_2C—COOH$

حامض الماليك

$HC—COOH$
$HC—COOH$

pimaricine

N, S, N, H

الإثيلين أوكسيد

O

الفصل السادس

الأصباغ

luteolin

quercetin

carthamin

Crocetin

kermesic acid

Carminic acid

Ca^{++} $-2H_2O$

Alizarin

Indigo

6,6'-dibromoindigo

Chroman

L= ligant

الطباعة بالذر الحراري

صبغات صفراء

صبغات magenta

صبغات سيان

prontosil rubrun

الكريستال البنفسجي

الأحبار

أصفر فلورسنت

أصفر فلورسنت

أحمر بارا

أصفر ٦٥ & ٧٣ & ٧٤ & ٩٧ & ٩٨

الكيناكريدون البنفسجى

quinacridone

البيرازولون البرتقالى

الميثايل البنفسجى

R_2N … $=NR_2^{\oplus}$ … R_2N … $Cl^{\ominus}$

أزرق فيكتوريا

PhHN … NMe_2 … $^{\oplus}NMe_2$ … $Cl^{\ominus}$

أحمر رقم ١٢٧١٥

OH, H_3C, OH, N=N, NH, O_2N, O

متراكب كوبلت

الفصل السابع

البترول وتكرير البترول

Neopentane	isopentane	n-pentane
$H_3C-C(CH_3)_2-CH_3$	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
Bicycle[4.3.0]nonane	Ethyl cyclohexane	cyclohexane
Naphthalene	Toluene	Benzene
	CH_3	
2-methylbenzo[b] thiophene	1-thiapropylbenzene	Hexane thiol
S, $-CH_3$	$S-CH_2CH_2CH_3$	$CH_3(CH_2)_5SH$

p-cresol

$CH_3C_6H_4CH_3$

Flurenone

Carbazole

Quinoline

pyridine

cumene

$H_3C\text{-}CH(C_6H_5)\text{-}CH_3$

benzonitrile

C_6H_5CN

الفصل الثامن

حقائق عن الحرب الكيميائية

GB Sarin

Isopropyl methylphosphofloridate

GA Tabon

$C_2H_5{-}O{-}P(=O)(CN)NMe_2$

Ethyl N-dimethylphosphoranamidocyanidate

$C_2H_5{-}O{-}P(=O)(CH_3){-}S{-}CH_2CH_2{-}N(CHMe_2)_2$

Soman

Pinacolyl methylphosphonofloridate

VE

$C_2H_5{-}O{-}P(=O)(CH_3){-}S{-}CH_2CH_2{-}N(C_2H_5)_2$

امينوبربيوفيتون :

$H_2N{-}C_6H_4{-}C(=O){-}CH_2CH_2CH_3$

CS

2-(2-Chloro-benzylidene)-malononitrile

الفصل التاسع

الأثر البيئي لاستخدام الكيماويات وتصنيعها ومبادئ علم الكيمياء الخضراء

عقار الهلوسة المعروف بحامض الليسيرجك

CO_2H

N Me

HN

أفلا توكسين ب١

O O O O O OMe

الساقارس

O O

تترودوكسين

OH H N HN= N H O O HO OH OH

tetrodotoxin

الأمين في الأسماك

NH_2 N N-Me N

3-Methyl-3H-imidazo[4,5-f]quinolin-2-ylamine

الأمين في اللحوم المشوية

NH_2 Me N N N-Me N

3,8-Dimethyl-3H-imidazo[4,5-f]quinoxalin-2-ylamine

الثاليدوميد

O N O NH O O

Thalidomide

Reveratrol

OH HO OH

ميثيل أيزوسينات

Me—N=C=O

المراجع

1- J. Emsley " The consumer's good chemicals" pekteum, Oxford (1994).

2- J. Stenersen " Chemical pesticides" CRC Press New York (2004).

3- J. Clark R. D. Maucurrie " Hand book of green chemistry & Technology, Blackwell Publisher, New York (2002).

4- A. S. Matlack "Introduction to green chemistr" Marcel Dekker, Inc, New York (2001).

5- A. Heaton " The chemical industry" Blackie academics and professionals, 2nd ed, London (1994).

6- A. T. Peters and H. S. Freema " Modern colorants" Vol. 3, Blackie academics and professionals, 2nd ed, London (1995).

7- J. G. Haradam, L.E. Limbird Goodman and Gilman's" pharmaceutical basis of therapeutics. Magraw-Hill, London (1996).

8- K. Hunger "Industrial dyes" Wiley-VCH Stuttgart (2003).

9- H. D. Belitz, W. Grosch "Food Chemistry" Springer, Stuttgart (1987).

نبذة عن المؤلفين

١ ـ أ.د. محمد حلمي النجدي

يعمل الأستاذ الدكتور محمد حلمي النجدي منذ عام ٢٠٠١ حتى الأن أستاذا متفرغا بقسم الكيمياء- علوم القاهرة. وقد رأس قسم الكيمياء في الفترة من عام ١٩٩٩ إلي عام ٢٠٠١ وقبل ذلك عمل أستاذا بجامعة القاهرة منذ عام ١٩٨٠ قضي منها الفترة من ١٩٩٢ إلي ١٩٩٩ أستاذا معارا بجامعة الكويت حيث رأس أيضا خلال هذه الفترة مكتب دعم البحوث بالجامعة. وقد تخرج الأستاذ الدكتور محمد حلمي النجدي من جامعة القاهرة عام ١٩٦٢ وعمل معيدا بها حتى عام ١٩٧٠ حين حصل علي درجة الدكتوراة وعين مدرسا بالجامعة حتى عام ١٩٧٥ وقد عمل الأستاذ الدكتور حلمي النجدي باحثا زائرا في جامعات اليابان ، الولايات المتحدة الأمريكية ، النرويج ، المملكة المتحدة ، ألمانيا ، أسبانيا ، وجامعة جاريونس بليبيا . وقد حصل علي دكتوراة العلوم عام ١٩٨٢ ، نال الدكتور النجدي العديد من الجوائز فقد حصل ٢٠٠٥ على جائزة جامعة القاهرة التقديرية و عام ٢٠٠٢ على جائزة الدولة للتفوق كما حصل علي جائزة منظمة المؤتمر الإسلامي عام ٢٠٠١ وفي عام ١٩٩٠ علي جائزة أكاديمية العالم الثالث الدولية وحصل علي جائزة جامعة القاهرة التشجيعية عام ١٩٨٤ وجائزة الدولة التشجيعية ووسام العلوم والفنون عام ١٩٧٥ & ١٩٧٧.

و يشارك الدكتور النجدي فى بحوث الصناعة مع العديد من الشركات العالمية منذ عام ١٩٧٢ وحتى الأن.

وللدكتور النجدي أكثر من ٣٥٠ بحثا منشورا وتخرج علي يدية أكثر من ١٧٠ طالب ماجستير ودكتوراة من أثني عشرة جنسية.

الأستاذ الدكتور / ماهر زكي السبع

أستاذ الكيمياء الفيزيائية المتفرغ بكلية العلوم – جامعة القاهرة .

من مواليد مدينة الزقازيق (محافظة الشرقية) عام ١٩٤٣ م .

التحق بكلية العلوم – جامعة القاهرة عام ١٩٥٩ وحصل على بكالوريوس العلوم بدرجة امتياز مع مرتبة الشرف في عام ١٩٦٣ .

وقد شغل وظيفة معيد من ١٩٦٣ حتى ١٩٦٥ ثم حصل على بعثة للحصول على درجة الدكتوراه في فلسفة العلوم من الاتحاد السوفيتي (سابقا) لدراسة علم البلمرات الصناعية وقضى بمدينة لينجراد خمسة أعوام حتى يولية ١٩٧٠ وعند عودته شغل وظيفة مدرس في كلية العلوم – جامعة القاهرة حتى ١٩٧٦ ثم أستاذ مساعد في أبريل ١٩٧٦ .

وقد حصل على منحة من جامعة ماسيتشوستس بأمريكا عام ١٩٧٦ ليقضي عام في مدينة أفهرست بولاية ماسيتشوستس وأيضا عام ونصف في ولاية بنسلفانيا بمعهد كارنيجي – ميلون للأبحاث (Carniege – Mellon institute)

وحصل على منحة الـ DAAD في عام ١٩٨١ ثم منحة أخري من مؤسسة الهمبولت عام ١٩٨٣ ليقضي عام ونصف في معهد البلمرات في مدينة فرايبورج بألمانيا .

وفي عام ١٩٨٩ حصل على منحة من مؤسسة الفولبرايت لمدة ثلاثة أشهر بجامعة فلوريدا. و عاد فى عام ١٩٩١ ليقضى عامين كأستاذ زائر فى جامعة فلوريدا في جينسفيل .

ثم عاد للقاهرة في عام ١٩٩٢ وقضى ترم دراسى ثم وصلته دعوة من جامعة الكويت كأستاذ زائر حيث قضى خمس أعوام ليعود للقاهرة في عام ١٩٩٨ .

ومنذ عام ٢٠٠٣ يشغل درجة أستاذ متفرغ بكلية العلوم –جامعة القاهرة . وفى خلال رحلته الطويلة مع العلم نشر حوالى ٧٢ بحثا في المجالات العلمية المتخصصة وأيضا أشرف على العديد من الرسائل العلمية (ماجستير و دكتوراه) .

وله الفضل في إدخال مقرر الكيمياء الفيزيائية لعلم البلمرات كمقرر دراسي بكلية العلوم – جامعة القاهرة .

ولا يزال حتى الآن يعمل في مجالات عديدة لتحضير أنواع مطورة من البلمرات بعضها له خصائص بيولوجيه هامة .

الأستاذ الدكتور / محمد محمد شكرى

أستاذ الكيمياء الغير عضوية بكلية العلوم – جامعة القاهرة .

من مواليد محافظة القاهرة عام ١٩٥٠ م .

التحق بكلية العلوم – جامعة القاهرة عام ١٩٦٨ وحصل على بكالوريوس العلوم بدرجة امتياز مع مرتبة الشرف في عام ١٩٧٢ .

ثم حصل علىالماجستير عام ١٩٧٦ و على درجة الدكتوراه في فلسفة العلوم عام وشغل وظيفة مدرس في كلية العلوم – جامعة القاهرة ثم أستاذ مساعد ثم أستاذ عام ١٩٨٩ .

وقد حصل على العديد من المهمات العلمية فى كل من ألمانيا – كندا –المملكة المتحدة.

University of Alberta (Canada) 1980-1983; University of Witten Herdeck (Germany) 1991; University of Wales (UK) 1994; University of Erlangen-Nurnberg (Germany) 1995, 1997, 2001, 2003, 2005.

كما حصل على جائزة الدولة التشجيعية عام ١٩٩٦ و على نوط الامتياز من الطبقة الأولى عاو ١٩٩٦.

وفي خلال رحلته الطويلة مع العلم نشر العديد من البحوث في المجالات العلمية المتخصصة وأيضا أشرف على العديد من الرسائل العلمية (ماجستير و دكتوراه) .

محتويات الكتاب

الفصل الرابع

كيماويات الزراعة

الفصل الخامس

إضافات الطعام

الفصل السادس

الأصباغ

الفصل السابع

البترول وتكرير البترول

الفصل الثامن ٥٩

البلمرات

Polymers or macromolecules

رقم الإيداع
٢٠٠٦/٢٥٥١
I . S . B . N
977-17-2984-5

نيو أوفست للطباعة
ت : ٥٧٣٠٥٢٦